

27/9/2020



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DESCRIPCION Y CONTROL DE LA SECCION DE
SINTESIS DE UNA PLANTA DE UREA DE 1,000 TM/DIA

T E S I S

LUIS ALFONSO CASTRO RIVERO

INGENIERIA QUIMICA

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	PAG.
I) <u>INTRODUCCION</u>	1
II) <u>DESCRIPCION DEL PROCESO</u>	
A) Descripción del proceso completo para producir urea.	5
III) <u>ANALISIS, DESCRIPCION Y CONTROL DE LA SECCION DE SINTESIS</u>	
A) Análisis de los factores que afectan a la reacción química.	20
B) Descripción de la sección de síntesis.	30
C) Control de la sección de síntesis por equipo y balance de materia.	39
D) Corrosión en plantas de urea.	91
E) Formación de Biuret.	95
F) Explosividad de mezclas gaseosas.	97
IV) <u>CONCLUSIONES</u>	106

I) INTRODUCCION

1) INTRODUCCION

Con el transcurso de los años las plantas de urea han ido evolucionando paulatinamente en muchos de sus aspectos, todo ello con el fin de alcanzar una mayor eficiencia de reacción y un mayor aprovechamiento de materias primas, que se refleja finalmente en una disminución de los costos tanto de los servicios auxiliares como del producto terminado. La recirculación total de materias primas y la descomposición del carbamato de amonio utilizando bióxido de carbono como agente separador, son algunas de las innovaciones tecnológicas, que han hecho se tengan mayores rendimientos de reacción así como un aprovechamiento máximo de materias primas.

En lo que siempre se ha coincidido, es que la producción de urea a nivel industrial utiliza dos materias primas básicas que son el amoníaco y bióxido de carbono, las cuales se obtienen de la reacción catalítica del aire con el gas natural, siendo esta alternativa la que ofrece mayor rentabilidad en la actualidad, por disponer de la cantidad adecuada de materias primas para su manufactura.

La sección de síntesis de la planta de urea que se estudiará, constituye la parte medular del proceso debido a que ahí se lleva a cabo la reacción química y recuperación de materias primas a alta

presión, su descontrol afecta la operación de los equipos de las - otras secciones que componen al proceso, provocando finalmente pérdidas de materias primas por su emisión a la atmósfera u obtención del producto de menor calidad y cantidad.

Con el presente trabajo se pretende conocer las principales variables de proceso que intervienen en la operación de la sección de - síntesis de una planta de urea de 1,000 TM/día, estableciendo los rangos de operación dentro de los cuales el proceso se mantiene estable y a su máxima eficiencia. Siendo algunas de estas variables la presión, temperatura, medios de calentamiento y enfriamiento, - control químico de las corrientes de proceso, corrosión en los equipos de alta presión, formación de biuret y explosividad de mezclas gaseosas en el lavador de gases de alta presión. Como antecedente para el estudio de la sección de síntesis, se dará una breve descripción de las diferentes secciones que componen al proceso, indicando los equipos de que están compuestas, así como las condiciones de operación típicas de los mismos.

En los procesos de producción de urea se forman soluciones líquidas de carbamato de amonio, que junto con las condiciones de presión y temperatura elevadas, resultan ser muy corrosivas para los equipos que operan a alta presión, por esta razón es necesario establecer -

Los criterios básicos para reducir los efectos de corrosión que se logra con la adición de oxígeno en las corrientes gaseosas como medio de pasivación. Por otra parte el calentamiento de las soluciones de urea, forman un subproducto muy tóxico para la mayoría de los vegetales, que puede controlarse manteniendo a los equipos en las condiciones de operación adecuadas, este subproducto es el biuret.

Por último debido a que en el lavador de gases de alta presión existe la posibilidad de tener una explosión por la presencia de hidrógeno, amoníaco y oxígeno en las corrientes gaseosas que se producen, se aplicará un método por medio del cual se obtienen los límites de explosividad, mismos que se transcriben a un diagrama ternario y que definirá una zona de explosividad, estableciendo de esta manera rangos de operación para el lavador.

Es necesario establecer que los rangos de operación de las variables de proceso que se mencionan, fueron obtenidas en base a corridas experimentales en planta piloto, efectuadas por la tecnología que diseñó el proceso, sin dejar de considerar la premisa de que las materias primas en la sección de síntesis, se recirculan a alta presión en un sistema compuesto por cuatro equipos.

Una vez que se tiene un equilibrio entre los factores que favorecen o desfavorecen a la reacción química, en este proceso se alcanzará una conversión global de 95-98% de bióxido de carbono a urea.

II) DESCRIPCION DEL PROCESO

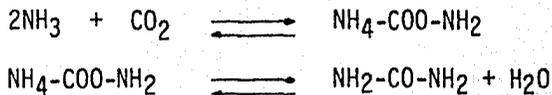
A) DESCRIPCION DEL PROCESO COMPLETO PARA PRODUCIR UREA.

A) DESCRIPCION DEL PROCESO COMPLETO PARA PRODUCIR UREA

El proceso de producción de urea aquí analizado, es uno de los de mayor avance tecnológico que se han desarrollado actualmente, en el que se tiene un diseño sencillo, eficiente y flexible. Además, cumple satisfactoriamente los requerimientos de contaminación, calidad del producto y aprovechamiento de servicios.

Aún cuando existen diversas formas para obtener urea, hasta ahora el que ha tenido mayor factibilidad económica para producirlo a nivel industrial, es en el que se utilizan como materias primas el amoníaco y bióxido de carbono a alta presión, ambos producidos del gas natural. La reacción química para obtener urea se efectúa en dos pasos; el primero con formación de carbamato de amonio reacción altamente exotérmica y el segundo formación de urea por deshidratación del carbamato de amonio, reacción endotérmica, teniendo una reacción global exotérmica.

La reacción es la siguiente:



Dependiendo del sistema usado para recuperar o no las materias primas sin reaccionar se pueden identificar tres tipos de procesos.

a) PROCESO EN LINEA

En él las materias primas no son recirculadas al reactor y solo el amoníaco es recuperado para utilizarlo en otro proceso.

b) PROCESO DE RECICLO PARCIAL

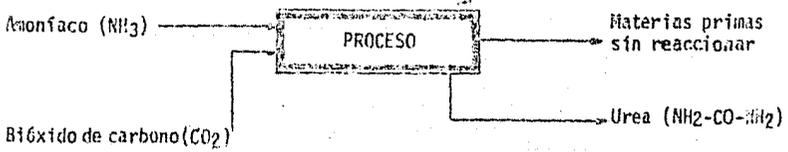
En éste la corriente que sale del reactor con urea, carbamato de amonio y agua pasa a dos o tres descompositores de carbamato que lo descomponen en las materias primas originales. La corriente más rica en materias primas se recircula al reactor previa condensación. Las más diluidas se usarán en una planta anexa de sales de amonio o agua amoniacaal.

c) PROCESO DE RECICLO TOTAL

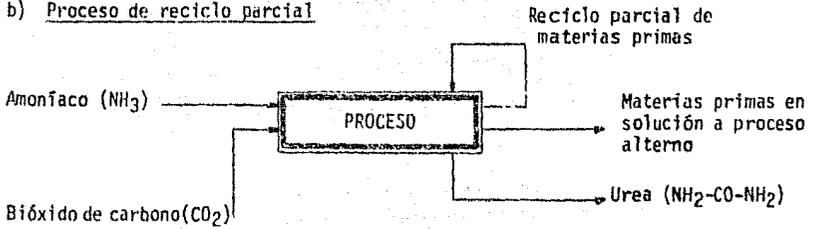
En éste hay una utilización total de las materias primas alimentadas al proceso. Dependiendo del método de recuperación de materias primas sin reaccionar si tienen las siguientes alternativas: recirculación de mezcla gaseosa caliente, recirculación separado de gases, recirculación de disolución de carbamato de amonio y descomposición del carbamato de amonio con amoníaco o bióxido de carbono (stripping). Dentro de éste último queda incluido el proceso que se analizará (ver figura 1).

En el proceso se utiliza la descomposición de carbamato de amonio con bióxido de carbono como agente separador. La razón principal:

a) Proceso en línea



b) Proceso de reciclaje parcial



c) Proceso de reciclaje total

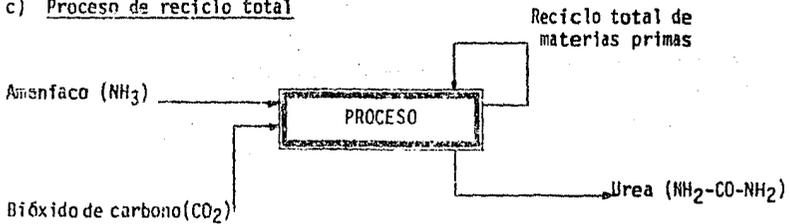


FIGURA 1.- Sistemas utilizados en procesos de urea para recuperar o no las materias primas sin reaccionar.

TESIS PROFESIONAL		
FIG. 1		FAC. QUIMICA
A.C.R		U.N.A.M

por la que se utiliza el bióxido de carbono en vez del amoníaco, es porque la solución de urea que sale del descompositor de carbamato de alta presión está casi saturada con el agente separador alimentado y el bióxido de carbono es mucho menos soluble que el amoníaco en la solución urea-agua.

Por lo tanto, la solución de urea, efluente de un descompositor de carbamato operando a una presión y temperatura dadas, contiene una mayor cantidad de agente de separación usando amoníaco en comparación con el uso de bióxido de carbono.

Consecuentemente, cuando la separación se hace con amoníaco es necesario operar a una temperatura mayor para aproximarse al mismo grado de descomposición.

Históricamente, en una planta de urea las bombas para recircular la solución de carbamato de amonio han sido identificadas como el origen de los problemas más severos de operación, por ser ésta altamente corrosiva.

Los procesos tradicionales recuperan parte del amoníaco, y todo el bióxido de carbono que no reaccionó a baja presión, como una solución acuosa que se rebombee al reactor por medio de las bombas de recirculación de carbamato. La recirculación impone un problema, ya

que el agua requerida para disolver el bióxido de carbono en forma de carbamato reduce la formación de urea en el reactor. Además usualmente la concentración de carbamato es mantenida en su límite máximo provocando severas condiciones de operación a las bombas.

En cambio en este proceso las masas de amoníaco y bióxido de carbono que no reaccionaron se recuperan y recirculan casi en su totalidad a la presión de síntesis. Así, solo una pequeña cantidad de materias primas que no reaccionaron son recirculadas del sistema de recuperación de baja presión, con las bombas de carbamato, que operan con una solución más diluida y de menor capacidad.

El proceso consta de las siguientes secciones:

- a) Preparación de materias primas
- b) Síntesis
- c) Absorción y almacenamiento de la disolución de urea
- d) Evaporación
- e) Aperiigonado
- f) Desorción
- g) Condensación a baja presión

Para la descripción del proceso se hace referencia a la Fig. 2.

a) PREPARACION DE MATERIAS PRIMASBióxido de carbono

El bióxido de carbono originalmente a 0.33 kg/cm^2 y 32°C es enviado al compresor de CO_2 (C-1), previo paso por los tanques separadores de agua y un compresor de transferencia (C-2). Esta materia prima se alimenta con la siguiente composición:

<u>GAS</u>	<u>% MASA</u>
CO_2	97.30
H_2O	2.57
CH_4	0.03
H_2	0.06
Inertes	0.04

Para tener el gas a las condiciones de síntesis de 140 kg/cm^2 y una temperatura de 120°C , el bióxido de carbono se introduce al compresor (C-1) de tres etapas, en la primera con dos pasos de compresión y en las dos restantes un paso en cada etapa. El agua condensada en las etapas intermedias se elimina para asegurar que el compresor trabaje con puro gas. A la corriente de CO_2 que se alimenta al compresor se le inyecta una cantidad de aire adecuada, para mantener una concentración de 0.75-0.85% en volumen de oxígeno, que en equipos de alta presión reduce notablemente los efectos de corrosión.

Amoníaco

El amoníaco se recibe en un tanque colchón (D-1) a 15 kg/cm^2 y de $-1-10^\circ\text{C}$, de aquí, se alimenta a las bombas de amoníaco que lo comprimen a 150 kg/cm^2 para enviarse a la sección de síntesis. Como el amoníaco se recibe casi puro en este trabajo se considerará que tiene 100% de pureza.

La presión en la descarga de las bombas (150 kg/cm^2) se mantendrá por arriba de la presión de síntesis (140 kg/cm^2), con el objeto de mantener la dirección de flujo de las corrientes alimentadas al eyector (J-6).

b) SECCION DE SINTESIS

En ésta se lleva a cabo la reacción química, la descomposición del carbamato de amonio y la recuperación parcial de las materias primas a la misma alta presión.

Está compuesta por cuatro equipos: el descompositor de carbamato de alta presión (E-1), el reactor (R-1), el condensador de carbamato de alta presión (E-2) y el lavador de gases de alta presión (E-3).

De esta sección se hablará con más detalle posteriormente.

C) SECCION DE ABSORCION

Los gases procedentes del lavador de gases de alta presión (E-3) - conteniendo amoníaco y bióxido de carbono no condensados, son enviados a la torre de absorción (T-7) para su recuperación con disolución amoniaca previa reducción de presión de 140 kg/cm^2 a 6 kg/cm^2 y de temperatura de 160°C a 125°C .

Los gases son absorbidos por la solución mencionada formando carbamato de amonio (CBA) que se envía al lavador de gases de baja presión (T-5). La torre de absorción opera a 120°C y 6 kg/cm^2 .

En la parte alta de la torre se tiene una válvula de desfogue de inertes en la que se elimina el oxígeno alimentado al compresor de CO_2 utilizado como medio de pasivación.

Por otra parte la solución líquida que sale por la parte baja del descompositor de carbamato de alta presión (E-1), sufre una expansión de 140 kg/cm^2 a 2.5 kg/cm^2 y una reducción de temperatura de 170°C a 106°C con la válvula de reducción de presión a la salida de este equipo. De la solución mencionada se tienen materias primas - necesarias de recuperar, para lograrlo se tiene una torre de rectificación (T-1) (operando a 135°C y 2.5 kg/cm^2) y un tanque flash -

(operando a vacío), uno por calentamiento y otro por reducción de presión respectivamente. La solución resultante al 60% de urea se envía al tanque de disolución de urea (TK-1).

d) SECCION DE EVAPORACION

Del tanque de disolución de urea (TK-1) se envía una corriente al primer evaporador (E-8) para concentrarla de un 60% a un 95% en peso de urea y en donde se eleva la temperatura de 90°C a 130°C, utilizando vapor de 3.5 kg/cm² como medio de calentamiento. De aquí pasa a un segundo evaporador (E-10) en donde se alcanza una concentración de 99.3% de urea y una temperatura de 138°C. El medio de calentamiento para este equipo es vapor de 8 kg/cm².

A la salida del segundo efecto se encuentran las bombas de urea fundida que alimentan a la torre de aperdigonado (PT-1), en donde se le da la calidad final al producto.

La presión de operación en el primer efecto es de 370 mm Hg y en el segundo de 405-350 mm Hg, en ambos casos el efecto del vacío reduce la velocidad de formación del biuret.

e) SECCION DE APERDIGONAR

De las bombas mencionadas en el párrafo anterior, la solución de urea se manda a la canastilla de aperdigonar que se encuentra en la parte alta de la torre (PT-1). Esta canastilla tiene como función dispersar en pequeñas gotas de urea que descienden por caída libre y se condensan en forma de perdigones, como resultado del calor removido por el aire que fluye por el fondo de la torre a contra-corriente.

f) SECCION DE DESORCION

La finalidad de esta parte del proceso es la de separar las materias primas sin reaccionar que salen de los siguientes equipos: del tanque flash (D-5), de los separadores de la sección de evaporación y del lavador de gases de baja presión (T-5). De estos equipos se envían en solución al tanque de disolución amoniacal (TK-5), de donde sale una corriente a dos efectos de desorción (T-2 y T-4), las materias primas recuperadas se envían al condensador de carbamato de amonio de baja presión (E-6). El primer desorbedor opera a 3 kg/cm^2 con una temperatura máxima del vapor de salida de 116°C en la parte alta del equipo y una temperatura de la solución alimentada de 70°C . Dentro del equipo la disolución desciende por los platos, recibiendo a contra-corriente vapor a 142°C proveniente del fondo del equipo.

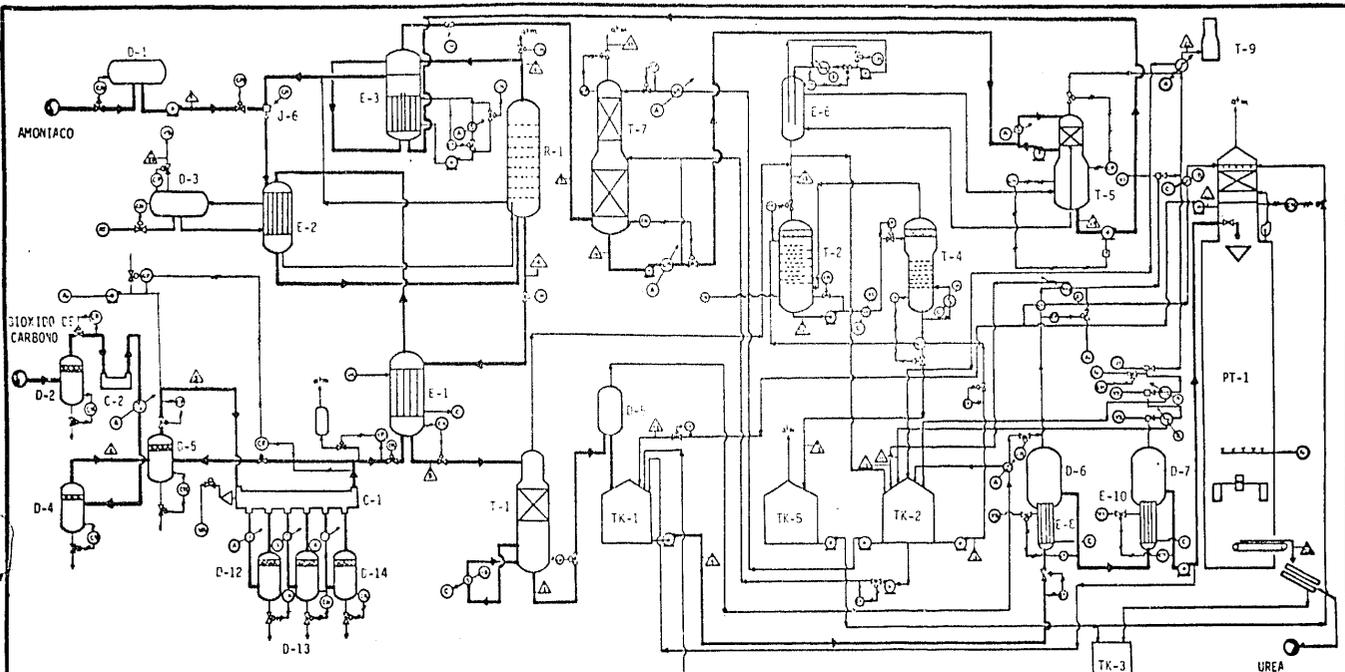
Al segundo efecto de desorción se alimenta una solución con las siguientes características; presión de 17 kg/cm^2 y una temperatura de $183\text{-}191^\circ\text{C}$, previo paso por las bombas de alimentación al segundo efecto y un intercambiador de calor. Para separar el mayor contenido de materias primas posible se tiene una expansión a la entrada del equipo reduciendo la presión a 3 kg/cm^2 obteniéndose así una corriente de agua libre de materias primas que se alimenta al tanque de condensados del proceso (TK-2).

g) SECCION DE CONDENSACION DE BAJA PRESION

En esta parte del proceso se condensan el amoníaco y bióxido de carbono en carbamato de amonio que proviene de la torre de absorción del primer desorbedor y de la torre de rectificación, para recircularlos nuevamente al lavador de gases de alta presión (E-3).

Las corrientes gaseosas procedentes de la parte superior de la torre de rectificación (T-7) a 108°C y de la parte superior del primer desorbedor (T-2) a 116°C , se alimentan al condensador de carbamato de baja presión (E-6) que al ponerse en contacto directo con una solución amoniaca proveniente del rebosadero de la charola del lavador de gases de baja presión a 63°C , condensan las materias primas a carbamato de amonio, la solución de carbamato formada junto -

con la corriente de gases residuales se alimentan al lavador de gases de baja presión (T-5) a 75°C. Los gases residuales se condensan en su mayoría en este lavador y junto con la solución de carbamato alimentada, se envían a las bombas de carbamato de amonio que la comprime a 140 kg/cm² para llevarla a la sección de síntesis.



- D-1 Tanque colchón de amoniaco
- D-3 Tanque separador de vapor (caldereta)
- D-2 Tanque separador de agua
- D-4 y D-5 Tanques separadores de agua
- C-2 Compresor de transferencia de CO₂
- C-1 Compresor de CO₂
- D-12, D-13 y D-14 Tanques separadores de agua
- E-1 Descorpositor de carbamato de alta presión
- E-2 Lavador de carbamato de alta presión
- E-3 Lavador de gases de alta presión
- R-1 Reactor
- T-1 Torre de rectificación
- T-7 Torre de absorción
- J-6 Ejector
- E-6 Condensador de carbamato de baja presión

- T-2 1er. desorbedor
- TK-1 Tanque de disolución de urea
- D-5 2º desorbedor (flash)
- T-4 2º desorbedor
- TK-2 Tanque de agua amoniacal
- TK-5 Tanque de condensados del proceso
- T-5 Lavador de gases de baja presión
- E-8 1er. efecto de evaporación
- E-10 2º efecto de evaporación
- D-6 Separador del 1er. efecto de evaporación
- D-7 Separador del 2º efecto de evaporación
- TK-3 Tanque de disolución de finos
- T-9 Chimenea
- PT-1 Torre de aperdigonado

- CF Control de flujo
- CM Control manual
- FN Control de nivel
- CP Control de presión
- CT Control de temperatura
- A Agua
- AT Agua tratada
- Ai Aire
- C Condensado

- VA Vapor de alta presión 21-24 kg/cm²
- VF Vapor de media presión 8 kg/cm²
- VB Vapor de baja presión 3.5 kg/cm²
- ▲ Punto de muestreo esporádico
- △ Punto de muestreo rutinario
- Materia prima
- Producto terminado
- Línea principal de proceso

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

FIGURA 2

U.N.A.H.

A.C.R.

III) ANALISIS, DESCRIPCION Y CONTROL DE LA SECCION DE SINTESIS.

- A) ANALISIS DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA REACCION
- B) DESCRIPCION DE LA SECCION DE SINTESIS.
- C) CONTROL DE LA SECCION DE SINTESIS POR EQUIPO Y BALANCE DE MATERIA
- D) CORROSION EN PLANTAS DE UREA
- E) FORMACION DE BIURET
- F) EXPLOSIVIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS

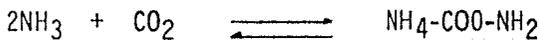
A) ANALISIS DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA REACCION QUIMICAa) CARACTERISTICAS DE LA REACCION

La reacción global para obtener urea a partir de amoníaco y bióxido de carbono es la siguiente:

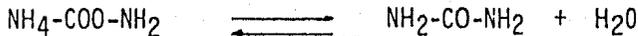


La reacción en realidad no se efectúa de esta manera sino que lo hace en dos pasos:

1) Formación de carbamato de amonio.



2) Formación de urea y agua a partir de carbamato de amonio.



Características de cada reacción:

1) Formación de carbamato de amonio.

- a) La reacción se efectúa espontánea y rápidamente.
- b) Es altamente exotérmica $\Delta H_r = -35 \text{ Kcal/gmol}$ CBA 140 kg/cm^2 y 160°C .
- c) La reacción solo se lleva a cabo en medio líquido.
- d) No requiere presiones ni temperaturas elevadas.

e) La conversión es casi del 100%.

2) Formación de urea y agua a partir de carbamato de amonio.

a) Se requieren presiones y temperaturas elevadas (130-150 kg/cm² y 160-190°C).

b) Se tiene una conversión de 55-70% a urea.

c) La reacción es endotérmica $\Delta H_r = 7.0$ Kcal/gmol de urea (140 kg/cm² y 175-182°C).

d) Se efectúa en medio líquido.

e) La reacción requiere de 10-30 min. para alcanzar el equilibrio.

b) FACTORES QUE AFECTAN A LA REACCION QUIMICA

1) Efecto del exceso de amoníaco en la conversión a urea

El exceso de amoníaco afecta positivamente la deshidratación del carbamato de amonio a urea. En la figura 3 se observa que el aumentar el % de exceso de amoníaco la conversión aumenta hasta valores cercanos al 150% de exceso. Por arriba de este valor la variación es mínima.

Considerando lo anterior, hay que tener especial cuidado de no

exceder en mucho este límite, que entre otras cosas provocaría que los equipos de la planta fueran de mayor capacidad. Además, un alto exceso puede provocar variaciones en la temperatura de la mezcla reaccionante, ocasionadas por la baja temperatura a la que se encuentra originalmente el amoníaco líquido ($1-10^{\circ}\text{C}$). Esto hace pensar en equipos adicionales de calentamiento, que en caso de no tenerse provocarían que el calor necesario para la deshidratación del carbamato de amonio sea insuficiente, al ser absorbido por el calentamiento de materias primas, reflejándose finalmente en una disminución de la conversión total.

En la figura 4 se tiene el efecto del exceso de amoníaco en la conversión de urea, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas. Al aumentar el tiempo de calentamiento y la temperatura se observa en forma general un aumento en la conversión.

Experimentalmente se ha demostrado que para tener una eficiencia máxima de conversión de CO_2 a urea del 55-65%, es necesario tener un exceso de amoníaco de aproximadamente 150%.

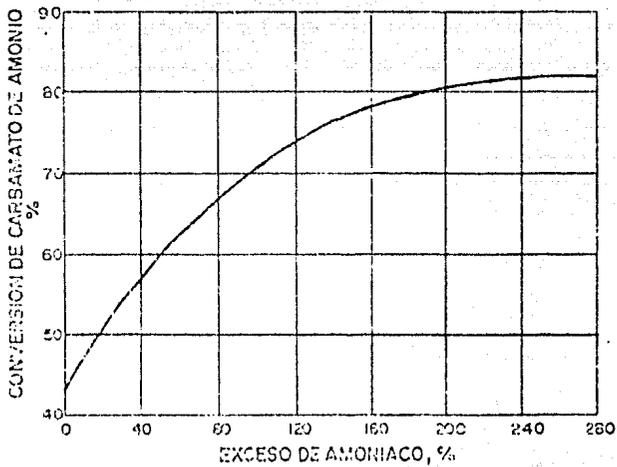


FIGURA 3.- Efecto del exceso de amoniaco en el equilibrio carbamato de amonio-urea a 180°C.

TESIS PROFESIONAL

FIG. 3

A.C.R

FAC. QUIMICA

U.N.A.M.

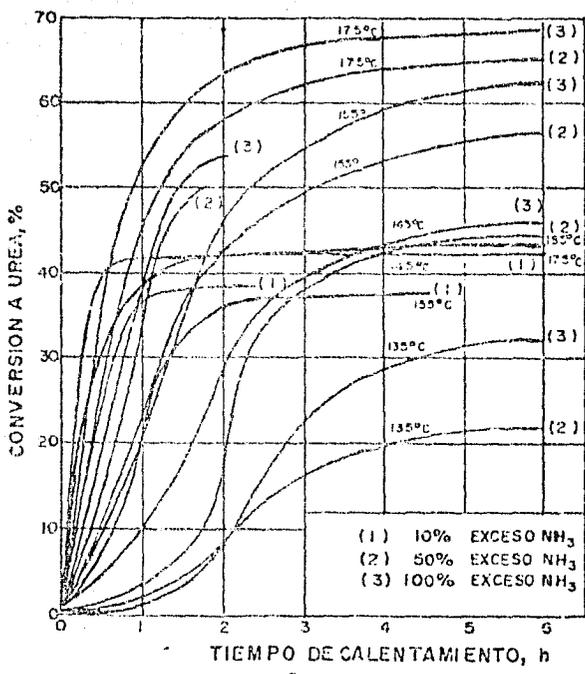


FIGURA 4.- Conversión de carbamato de amonio a urea con exceso de amoníaco a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.

2) EFFECTO DEL EXCESO DE AGUA EN LA CONVERSION

Este parámetro tiene un efecto negativo en la conversión de carbamato de amonio a urea, ya que al aumentar la cantidad de agua el porcentaje de conversión disminuye. Esto principalmente como resultado del desplazamiento de la reacción global de productos a reactivos.

Sin embargo, como la reacción se lleva a cabo en un medio líquido, el agua es indispensable en cierta cantidad. Si el agua por algún motivo fuera insuficiente, podría provocar la solidificación del carbamato de amonio que en equipos de proceso traería graves consecuencias.

En la figura 5 se observa el efecto del exceso de agua y amoníaco en la conversión de carbamato de amonio a urea. Para relaciones molares H_2O/CO_2 en aumento, la conversión disminuye notablemente. En la figura 6 se observa el efecto del agua agregada, a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.

En la práctica se debe tener una relación molar H_2O/CO_2 de 0.4-0.5. Los tiempos de calentamiento aunque afectan positivamente la reacción no deberán ser mayores de 1 hora, de lo contrario la cantidad de biuret aumentaría notablemente.

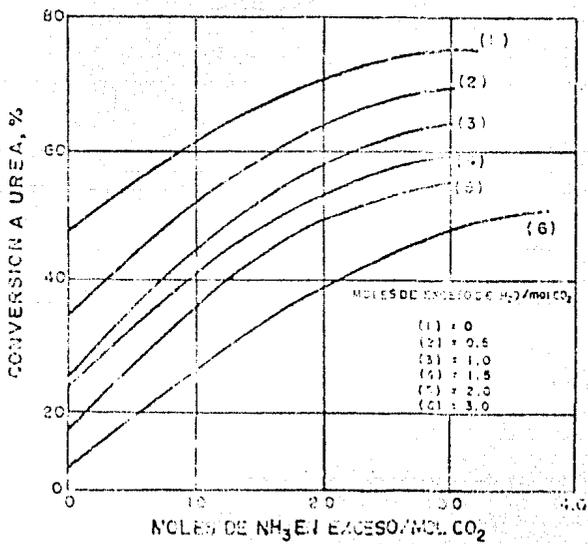


FIGURA 5.- Efecto del exceso de amonaco en la conversión a urea a 180°C.

TESTIS PROFESIONAL

FIR 5

A.C.R.

EAC QUIMICA

U.N.A.M.

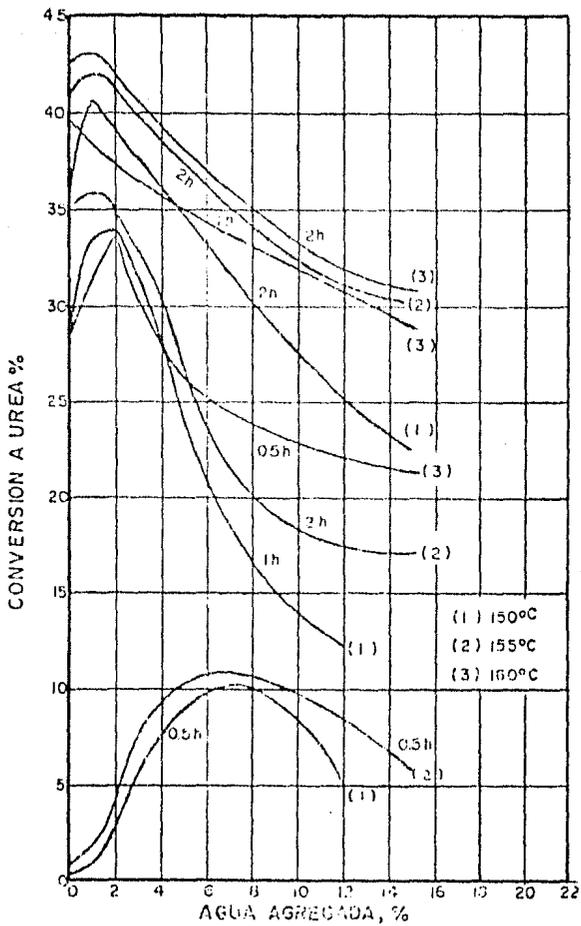


FIGURA 6.- Efecto de la adición de agua al carbamato de amonio en la conversión a urea con diferentes tiempos de calentamiento.

TESTIS PROFESIONAL		FAC. QUIMICA U.N.A.M.
FIG. 6		
A.C.R.		

3) EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONVERSION A UREA

El incremento de la temperatura provoca el incremento en la conversión de carbamato de amonio a urea. En la figura 7 se tiene esta - variación.

Para temperaturas por arriba de 182°C la variación del porcentaje - de conversión casi no varía. Esto tiene gran importancia en la calidad del producto final, ya que por arriba de 182°C la velocidad - de producción del biuret aumenta considerablemente, si durante una operación normal no se excede esta temperatura el producto no caerá fuera de las normas internacionales de control de calidad.

Es por ésto que el rango normal de operación en la sección de síntesis es de $178-182^{\circ}\text{C}$.

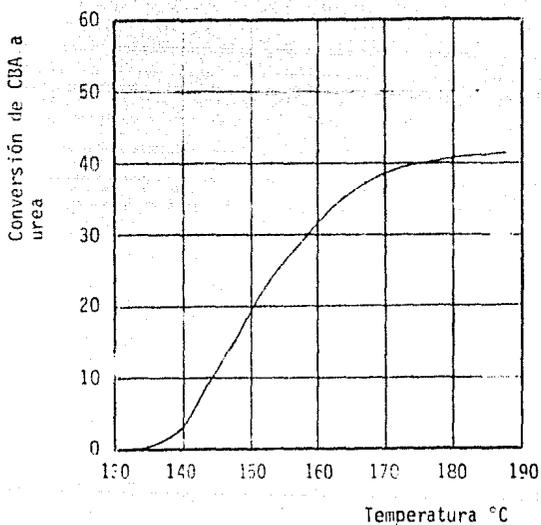


FIGURA 7.- Conversión de carbamato de amonio a urea en función de la temperatura.

TESIS PROFESIONAL		FAC. QUÍMICA
FIG. 7		U.N.A.M.
A.C.R.		

Una vez analizados los factores que afectan a la reacción química y haciendo un resumen se tienen los siguientes puntos:

- a) El exceso de amoníaco aumenta la conversión, pero también puede disminuirla si el amoníaco absorbe el calor destinado a la reacción endotérmica de deshidratación de la urea.
Para nivelar estos efectos el exceso de amoníaco deberá ser de aproximadamente 150%.
- b) El agua en general disminuye la conversión, pero es necesaria - para evitar una posible solidificación del carbamato de amonio. La relación molar H_2O/CO_2 en síntesis, deberá ser de aproximadamente de 0.4-0.5.
- c) La temperatura no deberá excederse de $182^{\circ}C$, si ésto ocurre se aumenta notablemente la velocidad de formación de biuret.
- d) El tiempo de calentamiento a la temperatura de síntesis deberá ser de 35-45 min., si aumenta, la formación de biuret también - lo hace.
- e) La presión de síntesis deberá ser siempre de 138-140 kg/cm^2 presiones menores disminuyen la conversión.

B) DESCRIPCION DE LA SECCION DE SINTESIS

En ésta se efectúa la reacción química, la descomposición de carbamato de amonio y recuperación parcial de las materias primas sin reaccionar a alta presión.

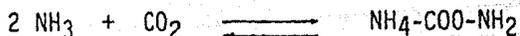
La característica más importante es que casi la totalidad del amoníaco y bióxido de carbono sin convertir, son separadas de la solución de urea a la misma alta presión de síntesis y recirculadas sin necesidad de utilizar compresores.

Los equipos que componen esta sección son:

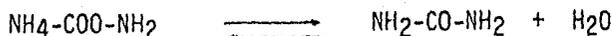
<u>EQUIPO</u>	<u>CVE</u>
Descompositor de carbamato de alta presión	E-1
Reactor	R-1
Condensador de carbamato de alta presión	E-2
Lavador de gases de alta presión	E-3

La reacción química para la obtención de urea es la siguiente y se efectúa en dos pasos:

- 1) Formación de carbamato de amonio



- 2) Deshidratación del carbamato de amonio a urea



NH_3	:	Amoníaco
CO_2	:	Bióxido de carbono
$\text{NH}_4\text{-COO-NH}_2$:	Carbamato de amonio (CBA)
$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$:	Urea

Para la descripción de síntesis se hace referencia a la figura 10.

a) DESCOMPOSITOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION (E-1)

El bióxido de carbono procedente del compresor (C-1) se alimenta al descompositor de alta presión por la parte interior de sus tubos - (corriente 4), recibiendo en contracorriente la disolución de urea y carbamato de amonio que viene del reactor (corriente 1) en forma de película descendente también por dentro de los tubos (ver figura 8). Al entrar en contacto el gas con el líquido, parte del carbamato de amonio no deshidratado se descompone en las materias primas - originales por calentamiento. La fase líquida más rica en urea - (corriente 3) pasa a la torre de rectificación (T-1) y la fase gaseosa (corriente 5) se envía a la parte superior del condensador de carbamato de alta presión (E-2).

Para lograr la descomposición del carbamato de amonio en CO_2 y NH_3 es necesario reponer el calor generado en la formación del mismo, - para lo cual se suministra vapor de $16\text{-}20 \text{ kg/cm}^2$ por la carcasa del intercambiador, procedente de un desobrecalentador anexo. El -

DESCOMPOSITOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION

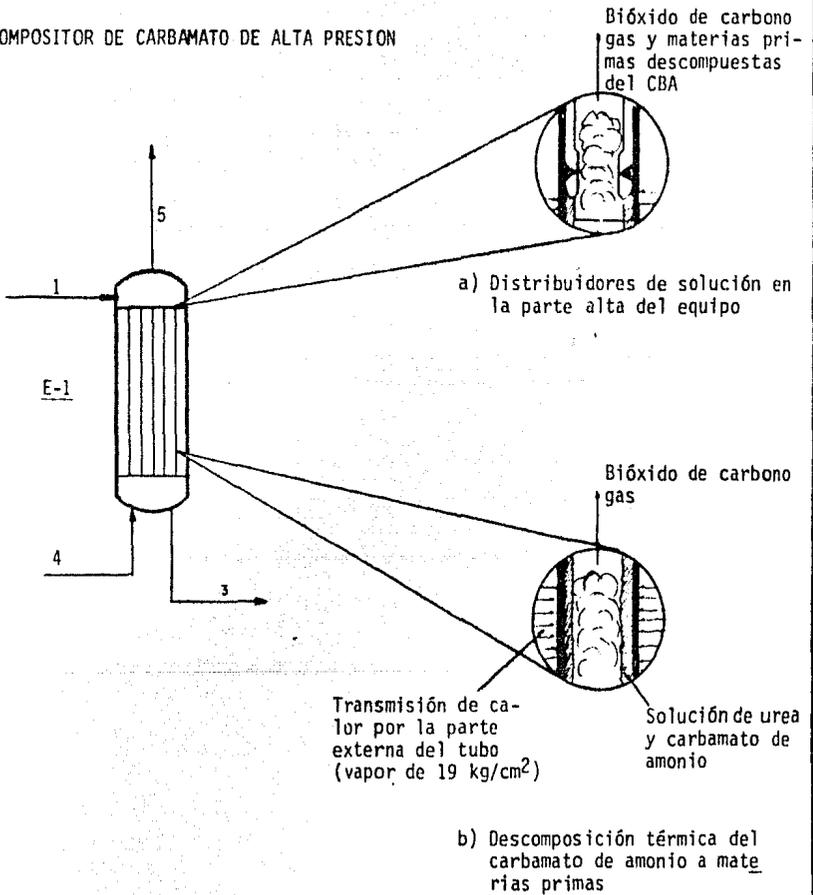


FIGURA 8.- Esquema de la descomposición del carbamato de amonio a materias primas usando como agente separados el bióxido de carbono en el descompositor de carbamato de amonio de alta presión.

condensado se mantiene en recirculación.

b) REACTOR (R-1)

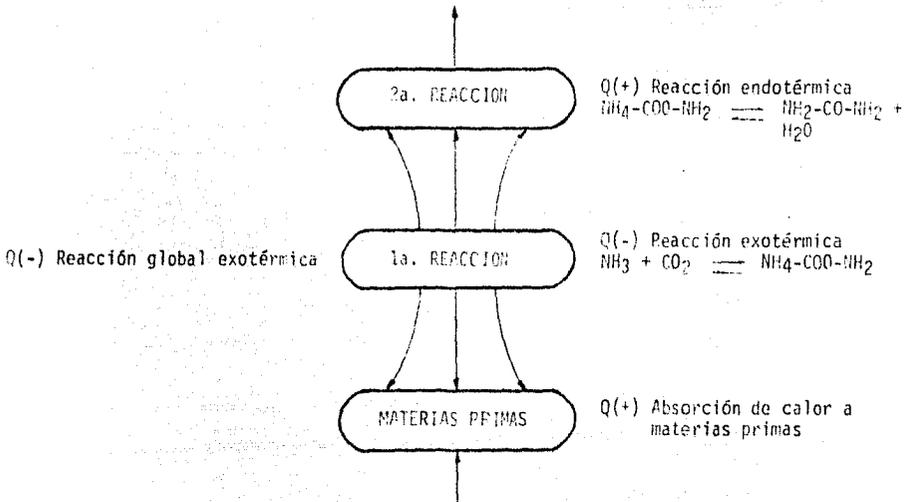
En este equipo se llevan a cabo las dos reacciones químicas, la primera con formación de carbamato de amonio y la segunda con deshidratación del carbamato de amonio a urea (ver figura 9).

Los gases que no reaccionaron salen por la parte superior del reactor (corriente 2) al lavador de gases de alta presión. La fase líquida que sale del fondo del equipo compuesta por carbamato de amonio, urea, amoníaco y agua se alimenta al descompositor de alta presión (corriente 1). Esta fase líquida derrama por la parte superior del reactor en un tubo que tiene una boquilla por donde fluye la solución al fondo del reactor.

La mezcla de efluentes de gases reaccionantes y solución de carbamato de amonio procedentes del condensador de carbamato de alta presión (corriente 6 y 7), fluyen a través del fondo del reactor, en donde casi la totalidad de los vapores se condensan para proporcionar calor a la segunda reacción de deshidratación endotérmica del carbamato de amonio.

La mezcla reaccionante fluye hacia la parte superior del reactor, - que contiene platos perforados que evitan el regreso de la solución

a) Esquema de distribución de calor para producir urea



b) Analogía de distribución de calor en el reactor

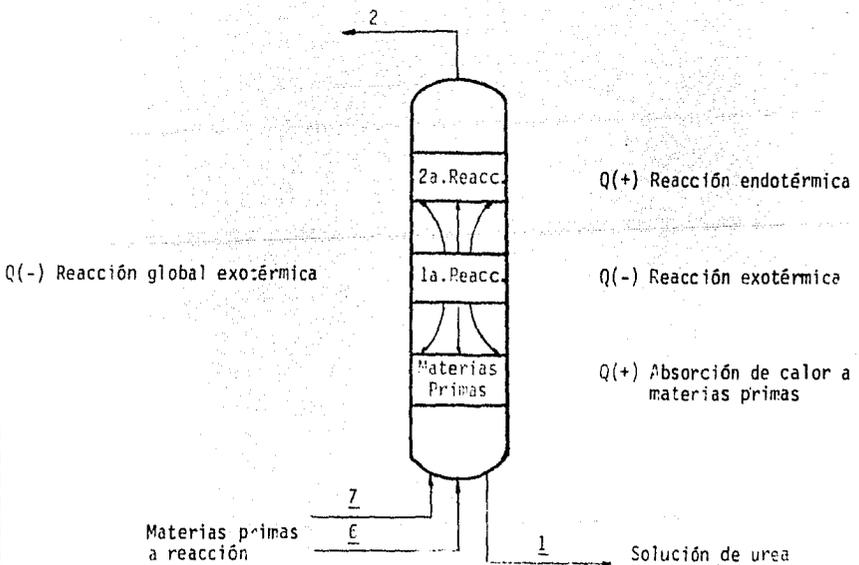


FIGURA 9.- Esquema de distribución del calor involucrado en la reacción de producción de urea.

al fondo del reactor e improvisan el contacto entre la fase gas y la fase líquida. El vapor residual constituido por NH_3 , CO_2 , O_2 , H_2O e inertes se separan del líquido en la parte alta del reactor.

c) CONDENSADOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION (E-2)

El amoníaco, bióxido de carbono, oxígeno, inertes y vapor de agua que provienen del descompositor de carbamato de alta presión (corriente 5), junto con el amoníaco fresco del tanque colchón (D-1) y la disolución de carbamato de amonio que viene del lavador de gases de alta presión, forman la alimentación al condensador de alta presión que se introduce por la parte superior y por dentro de los tubos.

En este equipo se produce la formación controlada de carbamato de amonio, reacción exotérmica y que requiere se le extraiga calor, para lograrlo se alimenta agua de enfriamiento por la coraza del condensador que produce vapor de baja presión de 3.5 kg/cm^2 , mismo que se recupera en una caldereta anexa al equipo.

Intencionalmente la formación de carbamato de amonio no es total, por lo que en el fondo de este equipo salen dos corrientes, una líquida con carbamato de amonio otra gaseosa con NH_3 , CO_2 , O_2 , inertes y agua. La finalidad de condensación incompleta es para que parte de los gases que no se condensaron reaccionen en el reactor y

proporcionan el calor requerido para la deshidratación del carbamato a urea y agua.

d) LAVADOR DE GASES DE ALTA PRESION (E-3)

El objetivo de este equipo es el de absorber la mayor parte del amoníaco y bióxido de carbono que no reaccionaron en el reactor, para ser recirculados, en su mayoría al condensador de alta presión.

La fase gaseosa que sale del reactor se alimenta a la cámara amortiguadora localizada en la parte superior, de donde se envía por línea externa a la parte inferior del equipo, donde se mezcla con la disolución de carbamato procedente de la sección de condensación (corriente 9). Dentro del equipo la solución asciende por la sección de tubos, llega a un rebosadero central que la recircula al fondo - para entrar nuevamente a los mismos. A la salida de éstos la cantidad de NH_3 y CO_2 es menor al condensarse en la solución en carbamato de amonio, la fase líquida más rica en carbamato sale por un rebosadero lateral al condensador de carbamato de alta presión. Los gases no absorbidos salen por la parte superior del equipo y se envían a la torre de absorción (T-7).

Durante el ascenso y descenso por tubos y rebosadero hay condensación de carbamato que motiva la formación de calor, mismo que se -

elimina por un sistema cerrado de enfriamiento de agua. Para evitar que los gases enviados al absorbedor formen mezclas explosivas, es necesario controlar la condensación del NH_3 y CO_2 que se logra manteniendo una diferencia de temperatura de enfriamiento de 8°C .

A fin de minimizar el daño a este lavador en el evento de una explosión, en la cabeza del equipo hay un espacio grande separado por una membrana de ruptura, que en caso de una explosión se rompería evitando daños al equipo.

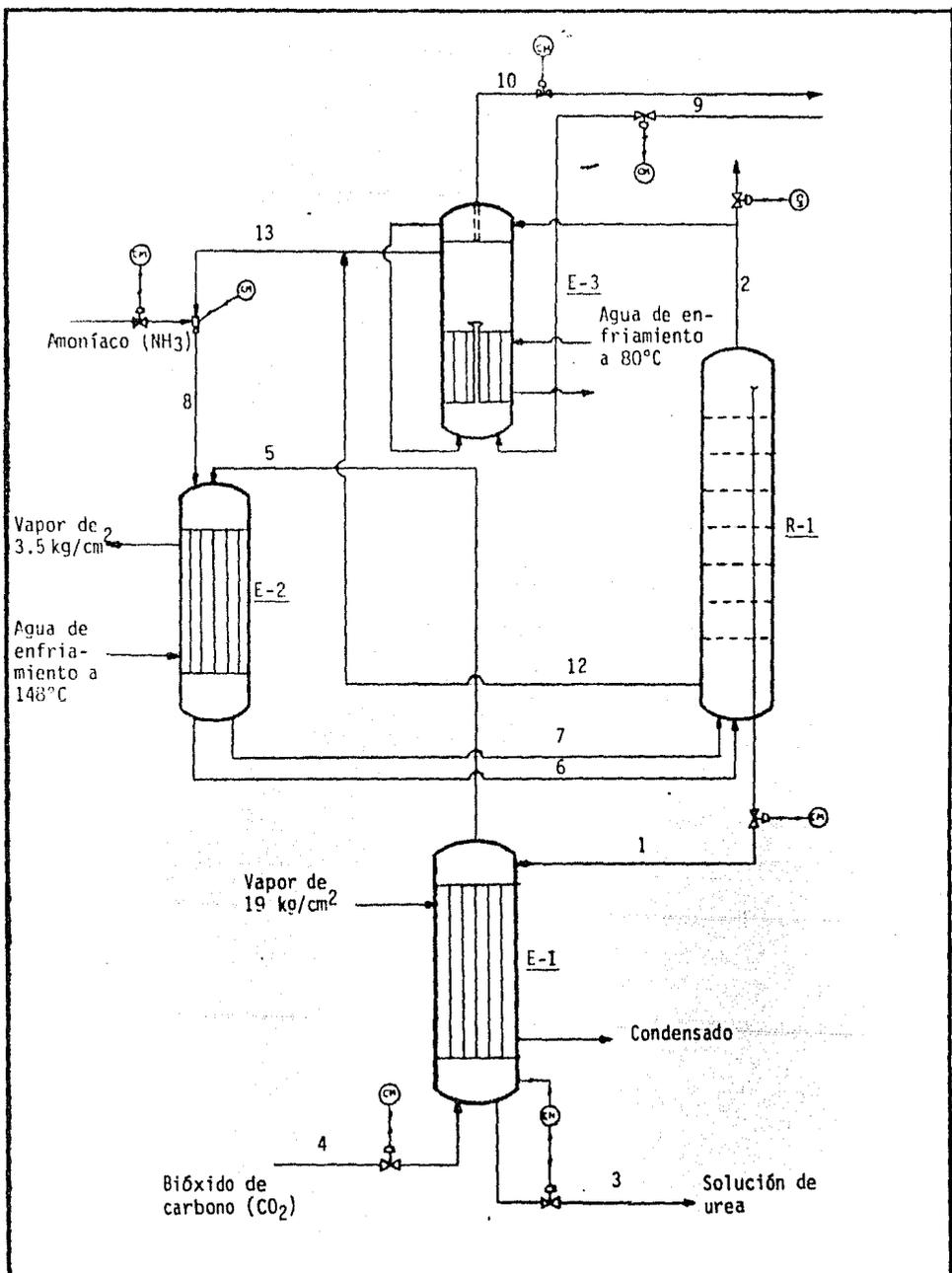


FIGURA 10.- Diagrama de flujo de la sección de síntesis.

C) CONTROL DE LA SECCION DE SINTESIS

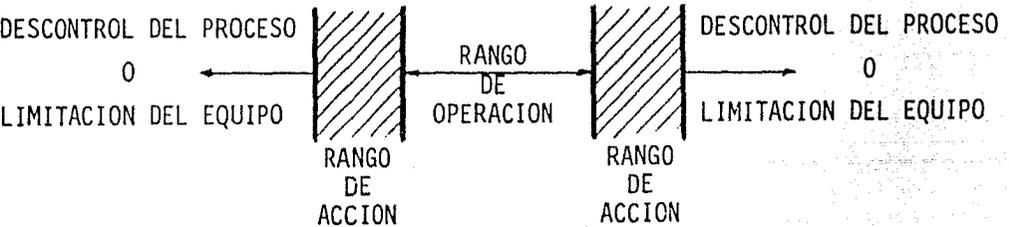
Los valores numéricos para parámetros como la presión, temperatura, concentraciones, relaciones molares, etc., son susceptibles de pequeñas desviaciones. Estas pueden deberse a fluctuaciones de la carga, fallas de instrumentos, condiciones no óptimas del proceso, impurezas en las materias primas, etc.

Dentro de ciertos límites estas variaciones son permitidas, quedando claro que éstas dependen directamente de los parámetros y condiciones de la planta.

Los límites dentro de los cuales se permiten fluctuaciones de alguna variable, sin que afecte la operación de la planta, se llama el rango de operación. Fuera de éste, se tienen los rangos de acción en donde es necesario efectuar alguna "acción" correctiva para modificar la variable de proceso.

El rango de operación, generalmente, está bien definido por las condiciones de proceso, sin embargo los rangos de acción no siempre lo están. En muchos casos limitaciones mecánicas o tecnológicas definen específicamente este rango.

En forma esquemática se tiene:



A continuación se analizarán los rangos de operación de las variables de proceso que intervienen en los equipos de la sección de síntesis. Una vez definidos los rangos de operación, que dependen de los factores de diseño y equilibrio, se efectuará el balance de materia y energía por equipo, en base también a algunos antecedentes fundamentales que se mencionarán a continuación.

BALANCE DE MATERIA

El balance de materia y energía de un proceso químico es uno de los pasos fundamentales a efectuar cuando se desea obtener un producto. Ninguna planta por sencilla que sea, podría ser bien diseñada o económicamente productiva sin el conocimiento de éste.

Desde los comienzos de la química, se observó que para un proceso cualquiera, la materia y la energía solo podían ser transformadas

pero no podían ser creadas ni destruídas. Al final del experimento hay tanta materia y energía como la que se tenía al principio del mismo. Estas experiencias dieron surgimiento a las tan conocidas leyes de la conservación de la materia y energía, que actualmente también se utilizan con el diseño y control de procesos.

Para efectuar el balance de materia y energía se van a considerar los siguientes puntos que constituyen los antecedentes básicos.

- 1) Todo el cálculo se basará en una producción de 1,000 TM por día.
- 2) El bióxido de carbono se alimenta a la sección de síntesis con la siguiente composición.

<u>GAS</u>	<u>%</u>
CO ₂	96.8
O ₂	0.6
Inertes	<u>2.6</u>
	100.0

- 3) El amoníaco se alimenta al 100% de pureza.

- 4) El bióxido de carbono alimentado a la sección de síntesis se en vía con un 3.8% en exceso respecto al teórico.

CO₂ teórico requerido por la reacción al 100% de
conversión = 733.33 TM

CO₂ alimentado a la sección de síntesis con 38%
exceso = 736.80 TM

- 5) El amoníaco se envía con un 0.5% en exceso respecto al teórico, mientras que el 150% en exceso de amoníaco requerido para la reacción en el reactor del que se hablaba anteriormente, se obtiene con la recirculación de solución que proviene del lavador de alta presión.

NH₃ teórico requerido por la reacción al 100%
de conversión = 566.67 TM

NH₃ alimentado a la sección de síntesis con
0.5% en exceso = 569.44 TM

- 6) Basándose en los fundamentos expuestos referentes a los factores que afectan a la reacción química y considerando las condiciones típicas de operación en el reactor, de 182°C y 140 kg/cm²,

un tiempo de residencia de aproximadamente 1 hora, una relación molar H_2O/CO_2 de 0.5 y una relación NH_3/CO_2 de 3.0, el rango de conversión de CO_2 a urea es de aproximadamente 50-60%. De manera más explícita se obtuvieron las conversiones afectadas por cada uno de los factores que ayudaron a obtener dicho rango.

FACTOR CONSIDERADO	% CONVERSION
- % NH_3 en exceso de 150% (fig. 3)	75
- Relación molar H_2O/CO_2 de 0.5 y relación molar NH_3/CO_2 de 3 (fig. 5)	68
- Temperatura de 182°C (fig. 7)	42

Como la temperatura en el reactor varía de 167-182°C, la conversión se ve seriamente afectada por este factor, quedando claro que el rango de conversión si se encuentra dentro del 50-60% establecido.

Para el cálculo se tomará un valor de 53% de conversión de CO_2 alimentado a urea en el reactor.

- 7) La composición de urea en la corriente que abandona al descompositor de carbamato de alta presión por su parte inferior, será

de 57.1% masa. Este factor resulta ser de gran importancia para el diseño del sistema de evaporación subsecuente del que depende directamente.

- 8) Las condiciones de operación en el lavador de gases de alta presión se controla para obtener una condensación de materias primas a carbamato de amonio del 96% para el caso del CO_2 y del 81.5% para el caso del amoníaco. Ambas materias primas provienen del reactor por la corriente 2.
- 9) Con respecto al balance de energía se considera que cada componente de una mezcla cualquiera, actúa en forma independiente de los demás integrantes, aportando una cantidad de energía térmica, que está en función de la composición de los mismos. En base a lo anterior se aplicaron los siguientes conceptos:

$$H_i = C_{pi} A T_i \quad (1)$$

$$A T_i = (T_i - T_b) \quad (2)$$

$$H_t = \sum m_i X_i H_i \quad (3)$$

en donde

H_t = entalpia de la corriente (kcal)

H_i = entalpia del componente i (Kcal/TM)

T_b = Temperatura base ($^{\circ}\text{C}$)

T_i = Temperatura de la corriente i ($^{\circ}\text{C}$)

X_i = fracción mol del componente i

m_i = masa de la corriente i (TM)

C_{pi} = calor específico del componente i (Kcal/TM $^{\circ}\text{C}$)

La temperatura base se escoge de tal manera que el cálculo del balance resulte ser lo más sencillo posible.

a) REACTOR

1) Temperatura en el tope del reactor.

El rango de operación normal es de 180-183 $^{\circ}\text{C}$, a una presión de 138-142 kg/cm 2 .

Para evitar que la temperatura del límite superior sea excedida, es necesario mantener la cantidad de agua adecuada en 15-19% masa en la fase líquida. En cambio una temperatura por debajo del límite puede deberse a una baja presión de síntesis, una incorrecta relación molar NH_3/CO_2 , o a un alto grado de condensación en el condensador de carbamato de alta presión, repercutiendo en una disminución de la temperatura.

Una temperatura inferior al límite en la parte alta del reactor, - se reflejará principalmente en una disminución de la conversión de la reacción.

Una relación molar incorrecta propicia que la composición del líquido que sale por la parte inferior del reactor difiera del óptimo, evitando que la temperatura alcance su máximo valor por la deficiencia de calor suministrado a la reacción endotérmica. Por el contrario si la relación molar es correcta, una temperatura baja - puede deberse a que se tiene baja presión en el tanque colector de vapor (D-3) provocando que gran cantidad de amoníaco y bióxido de carbono se condensen en carbamato de amonio en el condensador de carbamato (E-2), en vez de hacerlo en forma suficiente dentro del reactor.

Con esta temperatura, también se puede obtener información acerca del contenido de inertes de la fase gaseosa que en una operación normal será necesario tener de 6-8%.

Valores superiores al 8% indican que las materias primas alimentadas al proceso no cumplen con las normas de control de calidad con respecto a inertes.

2) Presión de operación

La presión de síntesis, generalmente se mide en la descarga del -
eyector (J-106), cuyo rango de operación normal es de 134-144 kg/cm².

Una presión inferior a 134 kg/cm² solo puede deberse a un defecto
mecánico o a una falla en alguno de los equipos por ejemplo, un -
desgaste en la válvula de venteo de inertes, o una falla de las -
bombas de amoníaco, etc.

La presión de operación del reactor es generalmente de 140 kg/cm²
cuyo valor deberá permanecer casi inalterable. En caso de que se
llegaran a tener presiones superiores a ésta, puede deberse a va-
rios factores:

- 1) Alta presión en el colector de vapor (D-3)
- 2) Incorrecta relación molar NH₃/CO₂
- 3) Alto contenido de inertes en la materia prima
- 4) Enfriamiento insuficiente en el lavador de alta presión (E-3)
- 5) Reacción incompleta del CO₂ en el reactor

Si la presión en el colector de vapor (D-3) es alta, el grado de
condensación de NH₃ y CO₂ en el condensador de alta presión será

baja, y como consecuencia un exceso de gas será enviado al reactor obligándolo a operar deficientemente, llevando los gases a la parte superior del mismo. Esto ocasiona en forma general un aumento de la presión en la sección de síntesis.

Un alto contenido de inertes en las materias primas, provoca se tenga un exceso de éstos en la mezcla gaseosa que sale por la parte superior del reactor, ocasionando un aumento de presión del sistema, si la válvula de descarga de inertes permanece con una abertura constante.

El enfriamiento insuficiente en el lavador de gases de alta presión, reduce la eficiencia de condensación del NH_3 y CO_2 a carbamato de amonio. Esta insuficiencia produce que el volumen de gas enviado a la torre de absorción aumente, teniéndose al mismo tiempo el descontrol de la misma, obligando en algunos casos a eliminar materia prima por la válvula de venteo de inertes.

En caso de que el CO_2 alimentado al reactor no reaccione en su totalidad, será alimentado en exceso al lavador de alta presión, teniendo finalmente una sobrecarga a la torre de absorción. Esto puede deberse principalmente a una incorrecta relación molar NH_3/CO_2 , a un exceso de agua en la alimentación al reactor, o a

una disminución de la presión de síntesis.

CONTROL QUIMICO DE LAS CORRIENTES DE PROCESO

1) CORRIENTE 1

a) Contenido de urea a 33-36% masa.

Valores menores al límite se deben a un tiempo de residencia bajo, a una relación molar $H_2O/urea$ alta, o a una disminución de la temperatura del reactor.

Valores superiores son causados por un alto tiempo de residencia, o a un aumento de la temperatura que puede acarrear formación de biuret.

La conversión en el reactor se define de la siguiente manera:

$$\eta_{CO_2} = \frac{N_o}{N_t} * 100$$

N_o = moles de CO_2 que reaccionan a urea

N_t = moles de CO_2 totales alimentados

De acuerdo con el rango expuesto tendremos un 34.4% en la corriente 1 (ver cuadro 1).

$$W_1 = 3,062.9 \text{ TM}$$

$$W_{\text{urea}1} = 1,054.0 \text{ TM}$$

entonces el CO_2 que reacciona se puede calcular, siempre y cuando se considere una corriente de recirculación con las siguientes características.

CORRIENTE 12

COMPONENTE	TM	% MASA
Amoníaco	17.7	10.9
Carbamato de amonio	116.9	71.9
Urea	14.2	8.8
Agua	<u>13.8</u>	<u>8.5</u>
	162.7	100.0

Para efectos de control químico de las corrientes de proceso, el bióxido de carbono y amoníaco reportados, corresponden al bióxido de carbono y amoníaco como tales, más los que se encuentran constituyendo a la molécula de carbamato de amonio, formada por dos moles de amoníaco y una mol de bióxido de carbono. En algunos cálculos se hará mención al carbamato de amonio para comprender mejor la operación del equipo correspondiente.

b) Contenido de amoníaco de 27-31% masa.

Su descontrol se debe principalmente a una incorrecta relación molar NH_3/CO_2 alimentados al reactor provocando sobrealimentación a equipos subsecuentes y finalmente pérdida de esta materia prima por su emisión a la atmósfera en caso de que el límite superior sea superado.

Valores menores se deben a un tiempo de residencia alto y alta temperatura.

En esta corriente se tendrá un 29.2% de amoníaco.

$$W_{\text{NH}_3 \ 1} = 446.6$$

$$W_{\text{NH}_3\text{-CBA} \ 1} = 1,029.4 \text{ TM CBA} * \frac{34 \text{ TM NH}_3}{78 \text{ TM CBA}}$$

$W_{\text{NH}_3\text{-CBA} \ 1} = \text{TM de NH}_3 \text{ en la molécula de CBA (carbamato de amonio)}$

entonces:

$$W_{\text{NH}_3 \ 1} = 895.5 \text{ TM NH}_3$$

$W_{\text{NH}_3 \ 1} = \text{TM de amoníaco totales en la corriente 1 considerando la TM de NH}_3 \text{ en CBA.}$

$W_{\text{NH}_3 \ 1} = \text{TM de amoníaco sin considerar las TM de NH}_3 \text{ en el CBA.}$

c) Contenido de bióxido de carbono de 16-20% masa.

Valores menores al 16% provocan que un pequeño exceso de CO_2 en la fase gaseosa se dirijan al lavador de gases teniéndose un descontrol del mismo. Valores superiores perjudican la operación del descompositor (E-1) al enviar un mayor exceso de CO_2 al condensador de carbamato (E-2) interviniendo en la relación molar NH_3/CO_2 que se alimenta al reactor.

En esta corriente hay un 19.0% de bióxido de carbono.

$$W_{\text{CO}_2-\text{CBA}_1} = 1,029.4 \text{ TM CBA} * \frac{44 \text{ TM CO}_2}{78 \text{ TM CBA}}$$

$$W_{\text{CO}_2-\text{CBA}_1} = 580.7 \text{ TM}$$

$$W_{\text{CO}_2 1} = 580.7 \text{ TM}$$

$W_{\text{CO}_2 1} = \text{TM de CO}_2 \text{ totales en la corriente 1 considerando las moles de CO}_2 \text{ en CBA.}$

d) Contenido de biuret de 0.15% masa máximo.

Valores superiores al límite pueden deberse a un alto tiempo de residencia a la temperatura de síntesis, o a un aumento en la temperatura del reactor superior a 183°C .

El biuret en la corriente será de 0.1%.

$$W_{\text{biuret } 1} = 3.1 \text{ TM}$$

e) Contenido de agua de 15-19% masa.

Para valores superiores al límite se tiene disminución considerable de la urea y valores menores provocan problemas en la sección por posibles incrustaciones de carbamato de amonio.

En el balance de materia se tiene un valor de 17.3% masa.

$$W_{\text{H}_2\text{O } 1} = 529.8 \text{ TM}$$

f) Contenido de cromo de 0.000005% máximo.

Este parámetro indica el grado de corrosión, dentro del lavador de gases de alta presión, del condensador de carbamato de alta presión y del reactor. Valores superiores al límite indican una incorrecta dosificación de oxígeno en el flujo gaseosa de CO_2 alimentado al descompositor (E-1).

g) La relación molar NH_3/CO_2 deberá ser de 3-4.

Este parámetro afecta directamente a la conversión, la presión y la

temperatura del reactor, como se ha venido mencionando con respecto al amoníaco y bióxido de carbono.

La relación tendrá un valor de 4.0 para nuestro balance.

h) La relación molar H_2O /urea deberá ser de 1.6-1.75.

Este parámetro afecta directamente la conversión de la reacción, - cuyo valor será de 1.7 para el balance.

2) CORRIENTE 2

a) Contenido de amoníaco de 48-49% masa.

Su descontrol afecta directamente al lavador de gases de alta presión por exceso de amoníaco (mayor del 49% masa), produciendo finalmente un aumento de presión y desfogue de esta materia prima a la atmósfera en el absorbedor.

Un bajo contenido puede provocar una explosión en el lavador de gases. El contenido de amoníaco será de 48.5% masa para el balance.

$$W_{NH_3} = 120.9 \text{ TM}$$

$$W_2 = 249.5 \text{ TM}$$

b) Contenido de bióxido de carbono de 38.5-39.5% masa.

En este rango se evitan mezclas explosivas en el lavador de alta presión, así como la deficiente condensación en el equipo.

El contenido de CO_2 es de 39.1%.

$$W_{\text{CO}_2} = 97.5 \text{ TM}$$

c) Contenido de inertes de 6-8% en volumen.

Si el contenido es mayor del 8% aumenta la posibilidad de explosión en el lavador de alta presión, así como un aumento en la temperatura del reactor. Por el contrario una cantidad menor indica una baja eficiencia de conversión y un alto contenido de materias primas en el efluente gaseoso de la parte alta del reactor.

Para el cálculo el contenido de inertes es de 7.9%.

$$W_{\text{inertes}} = 19.7 \text{ TM}$$

d) Contenido de agua de 2.5 - 3.5% masa.

Valores superiores indican una sobrealimentación de agua al reactor, provocando que la conversión en este equipo disminuya y valores inferiores indican deficiente alimentación de agua que pueden

provocar posibles incrustaciones de CBA sólido en el equipo.

Este parámetro tendrá un valor de 2.8% masa

$$W_{H_2O} = 6.9 \text{ TM}$$

e) La relación molar NH_3/CO_2 deberá tener un valor de 3-3.5.

Su descontrol provoca deficiencia de condensación en el lavador de gases. Este parámetro tiene un valor de 3.2 para el cálculo.

Los comentarios referentes a las corrientes 6 y 7 con respecto al amoníaco, bióxido de carbono, urea y agua son los mismos que los que se comentaron para las corrientes 1 y 2, de tal manera que se tienen las siguientes composiciones.

CORRIENTE 6

El amoníaco se mantendrá de 46.1-49.0% masa, el bióxido de carbono de 42.9-44.0% masa, el agua de 7-8% y el contenido de urea de 0.1-1.0%.

CORRIENTE 7

El contenido de amoníaco será de 49-52%, el bióxido de carbono de

41-44%, el agua de 2-3% y el oxígeno de 0.6-0.7%.

Los valores específicos de las composiciones de los compuestos en las corrientes 6 y 7 se encontrarán en base a un balance de materia en el equipo.

Para el siguiente cálculo referirse al cuadro 1.

Balance general

$$W_6 + W_7 = W_1 + W_2 + W_{12}$$

$$W_6 + W_7 = 3,475.1 \text{ TM}$$

La operación del condensador de carbamato de alta presión se diseñará para obtener una separación entre la corriente 6 y 7 como sigue:

$$W_6 = \underline{2,811.4 \text{ TM}}$$

$$W_7 = \underline{663.7 \text{ TM}}$$

De tal manera que se tienen las siguientes composiciones (ver cuadro 1).

COMPONENTE/CORRIENTE	6 (%)	7 (%)
Amoníaco (NH ₃ -CBA)	48.0	50.2
Bióxido de carbono (CO ₂ -CBA)	43.8	43.3
Urea	0.5	
Agua	7.7	2.8
Oxígeno		0.7
Nitrógeno		3.0
	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>

Balance de bióxido de carbono

(Sin considerar el CO_2 que se encuentra como CBA).

$$W_{\text{CO}_2 7} = W_{\text{CO}_2 2} + W_{\text{CO}_2 \text{ reacc.}}$$

$$W_{\text{CO}_2 \text{ reacc.}} = \text{CO}_2 \text{ que reacciona a CBA}$$

$$W_{\text{CO}_2 \text{ reacc.}} = 190.2 \text{ TM}$$

Balance de amoníaco

(Sin considerar el CO_2 que se encuentra como CBA)

$$W_{\text{NH}_3 6} + W_{\text{NH}_3 7} = W_{\text{NH}_3 1} + W_{\text{NH}_3 2} + W_{\text{NH}_3 12} + W_{\text{NH}_3 \text{ reacc.}}$$

$$W_{\text{NH}_3 \text{ reacc.}} = \text{NH}_3 \text{ que reacciona a CBA}$$

$$W_{\text{NH}_3 \text{ reacc.}} = 145.6 \text{ TM}$$

Balance de urea

$$W_{\text{urea } 6} + W_{\text{urea reacc.}} = W_{\text{urea } 1} + W_{\text{urea } 12}$$

$$W_{\text{urea reacc.}} = \text{urea que se forma por reacción}$$

$$W_{\text{urea reacc.}} = 1,053.2 \text{ TM}$$

Balance de agua

$$W_{\text{H}_2\text{O } 6} + W_{\text{H}_2\text{O } 7} + W_{\text{H}_2\text{O reacc.}} = W_{\text{H}_2\text{O } 1} + W_{\text{H}_2\text{O } 2} + W_{\text{H}_2\text{O } 12}$$

$$W_{\text{H}_2\text{O reacc.}} = \text{agua formada por reacción}$$

$$W_{\text{H}_2\text{O reacc.}} = 317.1 \text{ TM}$$

Balance de carbamato de amonio

$$W_{CBA\ 6} = W_{CBA\ 1} + W_{CBA\ 12} + W_{CBA\ reacc.}$$

$$W_{CBA\ reacc.} = CBA\ que\ reacciona\ a\ urea$$

$$W_{CBA\ reacc.} = 1,037.7TM$$

BALANCE DE ENERGIA

CORRIENTE	ESTADO	TEMPERATURA (°C)	PRESION (kg/cm ²)
1	líquida	183	137
2	gaseosa	183	134
6	líquida	167	140
7	gaseosa	167	140
12	líquida	183	137

Para el cálculo de las entalpias se toma como temperatura base la más baja. En este caso $T_b = 167^\circ C$, entonces:

$$H_6 = H_7 = 0$$

Calores específicos de los componentes en las corrientes.

Componente/Corriente	1	2	12
Amoníaco	1.15	0.55	1.18
Bióxido de carbono		0.23	
Carbamato de amonio	0.45		0.47
Urea	0.80		0.81
Agua	1.00	0.46	1.00
Oxígeno		0.23	
Nitrógeno		0.26	

Calculando entalpias (de las ecs. 1, 2, 3)

$$\begin{aligned} H_1 &= 45,943.2 * 10^3 \text{ Kcal} \\ H_2 &= 1,821.3 * 10^3 \text{ Kcal} \\ H_{12} &= 3,117.7 * 10^3 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

Balance de energía global

$$H_7 + H_6 = H_1 + H_2 + H_{12} + Q_T \quad (4)$$

y

$$Q_T = Q_1 \text{ reacc.} + Q_2 \text{ reacc.} + Q_1 \quad (5)$$

$Q_1 \text{ reacc.}$ = calor por formación del CBA

$Q_2 \text{ reacc.}$ = calor por formación de urea

Q_1 = calor absorbido por la pared del reactor

$$Q_1 \text{ reacc.} = -35 * 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgmol CBA}} * \frac{10^3 \text{Kgmol}}{1 \text{TMmol}} * 4.32 \text{ TMmol}$$

$$Q_1 \text{ reacc.} = -151,200 * 10^3 \text{ Kcal} \quad (6)$$

$$Q_2 \text{ reacc.} = 7.0 * 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgmol urea}} * \frac{10^3 \text{Kgmol}}{1 \text{TMmol}} * 17.1 \text{ TMmol}$$

$$Q_2 \text{ reacc.} = 119,700 * 10^3 \text{ Kcal} \quad (7)$$

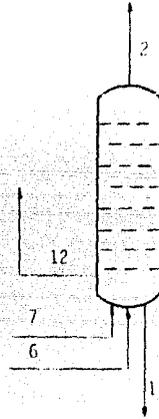
Del balance total

$$\underline{Q_T = -49,882.2 \text{ Kcal}} \text{ (de la ec. 4)}$$

entonces:

$$\underline{Q_1 = -18,382.2 \text{ Kcal}} \text{ (de la ec. 5)}$$

BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA
REACTOR (R-1)



CUADRO N° 1

CORRIENTE COMPONENTE	1			2			6			7			12		
	TMol	T	masa	TMol	T	masa	TMol	T	masa	TMol	T	masa	TMol	T	masa
Amoniaco	26.3	44°	14.6	7.1	120.9	48.5	73.4	397.3	14.1	19.6	333.5	50.2	1.0	17.7	10.9
Bióxido de carbono				2.2	97.5	39.1				6.5	287.7	43.3			
Carbamato de amonio	13.2	1,029.4	33.6				28.0	2,184.0	77.7				1.5	116.9	71.9
Urea	17.6	1,054.0	34.4				0.3	15.0	0.5				0.2	14.2	8.8
Agua	29.4	529.8	17.3	0.4	6.9	2.8	12.0	215.1	7.7	1.0	18.3	2.8	0.8	13.8	8.5
Oxígeno				0.1	4.5	1.8				0.1	4.5	0.7			
Nitrógeno				0.7	19.7	7.9				0.7	19.7	3.0			
Biuret		3.1	0.1												
TOTAL	86.5	3,062.9	100.0	10.5	249.5	100.0	63.7	2,811.4	100.0	27.9	663.7	100.0	3.5	162.7	100.0
Temperatura (°C)	183			183			167			167			183		
Entalpia (Kcal)*10 ⁻³	45,943.2			1,821.3			-			-			2,177.7		

DESCOMPOSITOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION

1) Presión del vapor por fuera de tubos.

El rango de operación normal es de 18-20 kg/cm². En este parámetro no se tiene un rango de acción bien definido, ya que presiones por arriba de 20 kg/cm² no son permitidas por aumento considerable de corrosión del equipo y presiones menores del límite provocan serias dificultades en el sistema de recuperación de materias primas de baja presión.

Si la presión del vapor alimentado es baja no se podrá suministrar el calor suficiente a la fase líquida que resbala por dentro de los tubos para descomponer el carbamato de amonio disuelto. Como resultado, mucho del NH₃ y CO₂ pasarán al sistema de recuperación de baja presión.

2) Temperatura del líquido que abandona al descompositor de carbamato de alta presión.

Esta temperatura tiene un rango de operación de 165-175°C.

La solución que deja al descompositor de carbamato de alta presión puede presentar un incremento rápido o uno lento de la temperatura.

Un incremento rápido puede deberse a un alto nivel de líquido en el

fondo del equipo provocado por una deficiencia de operación. Por lo anterior, cuando se tiene un incremento rápido de la temperatura será necesario verificar el nivel del líquido en el fondo del equipo. Por el contrario, un aumento lento de la temperatura (aprox. 5°C) puede deberse a diversas causas:

a) Relación molar $H_2O/urea$

Un incremento de 0.1% de esta relación incrementa la temperatura en 2°C.

b) Nivel del líquido en el equipo

Un alto nivel de líquido en el fondo del equipo provoca que los tubos sean bloqueados al paso del efluente de CO_2 procedente del compresor C-1, ésto origina un pequeño aumento de temperatura y un aumento de la corrosión al no dosificarse la cantidad de oxígeno de pasivación a los tubos.

c) Aumento de la presión.

3) Nivel del líquido en el equipo.

Es difícil especificar con exactitud un rango de operación para un nivel del líquido. En general se puede decir que el nivel de la -

parte baja del descompositor deberá permanecer lo más bajo posible.

Como ya se mencionó anteriormente, serias dificultades se tendrán - si el nivel se mantiene muy alto. Esto incrementa el tiempo de retención aumentando la cantidad de biuret, asimismo, puede producir efectos de corrosión en tubos al no ser suministrada la cantidad - adecuada de oxígeno de pasivación.

Por el contrario si el nivel es muy bajo, se puede observar un rápido incremento en la presión del sistema de recuperación de baja presión, causado por fuga de CO_2 de este equipo, a la parte superior - de la torre de rectificación. Esta acción es inmediatamente detectada en el sistema de baja presión por un incremento rápido de la - presión.

CONTROL QUIMICO DE LAS CORRIENTES

1) CORRIENTE 4

a) Contenido de CO_2 de 95-96% en volumen.

Fuera de este límite se tiene una deficiencia tanto en el descompositor de carbamato de alta presión, como en la reacción.

De los antecedentes básicos expuestos para efectuar el balance de materia y energía, en los incisos 2 y 4 se indica la pureza con que se alimenta el CO_2 , así como el flujo másico, de tal manera que se tiene lo siguiente:

$$W_{\text{CO}_2 \ 4} = 736.8 \text{ TM}$$

$$W_4 = 761.0 \text{ TM}$$

Por lo tanto se tiene un 96.8% de CO_2 en la corriente 4 (ver cuadro N° 2).

b) Contenido de inertes del 3-4% en volumen.

Un alto contenido de ellos produce una deficiencia en la reacción y un aumento de la presión del sistema.

De la misma manera que en el inciso anterior referente al balance de materia y energía se tiene:

$$W_{\text{inertes } 4} = 19.7 \text{ TM}$$

Que representan en la corriente un 4.5% masa.

c) Contenido de oxígeno del 0.75-0.85% en volumen.

Para evitar un desgaste de 0.1 mg de Cr/kg de urea producida, es necesario mantener esta corriente de proceso dentro del rango especificado. Un contenido mayor del 0.85% aumenta la presión del reactor, incrementa la sobrecarga al lavador de alta presión y aumenta la pérdida de materias primas por la válvula de desfogue de inertes.

Para el cálculo se tiene un valor de 0.8% en volumen que equivale a 90.6% masa.

$$W_{O_2 4} = 4.5 \text{ TM}$$

2) CORRIENTE 3

a) Contenido de urea del 54-60% en masa.

Valores por arriba del límite se deben a altas temperaturas y a una baja relación molar H₂O/urea en el reactor. Valores menores del 54% se obtienen por un alto nivel del líquido en el equipo elevando el tiempo de retención, ocasionando la hidrólisis y descomposición térmica de la urea.

Para efectos del balance de materia y energía este valor es de 57.1%, mismo que ya se había mencionado anteriormente en los antecedentes básicos.

$$W_{urea 3} = 1,011.6 \text{ TM}$$

$$W_3 = 1,772.6 \text{ TM}$$

b) Contenido de amoníaco del 6-8% masa.

Valores mayores del 8% indican que el calor suministrado al equipo fue insuficiente o que la disolución líquida procedente del reactor contiene amoníaco en exceso.

Valores inferiores al límite se deben, o a una alimentación con bajo contenido de NH_3 y correcta eficiencia de descomposición del carbamato, o a una alimentación de NH_3 correcta, pero suministro excesivo de calor. De éstas la segunda es indeseable, por el incremento de la corrosión en los tubos de este equipo, así como el incremento en la velocidad de formación de biuret.

En este caso será de 7.1% por lo que se tiene:

$$W_{\text{NH}_3} = 289.9 \text{ TM CBA} * \frac{34 \text{ TM NH}_3}{78 \text{ TM CBA}}$$

$$W_{\text{NH}_3} = 126.4 \text{ TM}$$

c) Contenido de bióxido de carbono del 8.0-10.5% en masa.

Valores superiores al límite se pueden deber a un bajo nivel del líquido en el fondo del equipo, que provoca que parte del CO_2 proveniente del compresor fluya con la corriente líquida que abandona al descompositor, o bien, que el calor suministrado fué insuficiente.

Valores menores al 8% son causados por una excesiva descomposición del carbamato de amonio, por un alto tiempo de retención, o a que la solución líquida procedente del reactor contiene un exceso de carbamato de amonio.

El valor para este parámetro es de 9.2%.

$$W_{CO_2} = 289.9 \text{ TM CBA} * \frac{44 \text{ TM } CO_2}{78 \text{ TM CBA}}$$

$$W_{CO_2} = 163.5 \text{ TM}$$

d) Contenido de agua del 24-28% en masa.

Su descontrol se debe principalmente a una incorrecta dosificación de calor, un bajo tiempo de residencia o a una baja temperatura de operación.

Se tiene un valor de 26.3% para el balance.

$$W_{H_2O} = 466.8$$

e) Contenido de biuret de 0.3% masa máximo.

Su aumento se debe principalmente a altos tiempos de residencia y altas temperaturas.

f) Contenido de cromo de 0.000006% masa máximo.

Si se supera el límite se debe principalmente a una incorrecta dosificación de oxígeno de pasivación o a un aumento en la presión del vapor de calentamiento.

g) Relación molar NH_3/CO_2 deberá ser de 2.

Su descontrol provoca sobrecargas al condensador de carbamato o fugas de CO_2 provenientes del compresor a la torre de rectificación - por bajo nivel de líquido en el equipo. Esta relación tiene un valor de 2 en el balance.

h) Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{urea}$ de 1.5.

Este parámetro vigila que el agua acarreada por los gases que salen del equipo, no afecten la reacción de deshidratación del carbamato en el reactor, asimismo, da una medida de control de la temperatura del efluente líquido, ya que un aumento de 0.1% en la relación molar provoca un incremento de 2°C del valor normal en el líquido. El valor para este parámetro es de 1.5 para el balance.

Para el siguiente cálculo referirse al cuadro 2.

Balance total

$$W_4 + W_1 = W_5 + W_3$$

$$W_5 = 2,051.4 \text{ TM}$$

Balance de amoníaco (sin considerar al que se encuentra formando al CBA).

$$W_{\text{NH}_3 \text{ 1}} + W_{\text{NH}_3 \text{ desc}} = W_{\text{NH}_3 \text{ 5}}$$

$$W_{\text{NH}_3 \text{ desc}} = \text{NH}_3 \text{ por descomposición térmica del CBA}$$

$$W_{\text{NH}_3 \text{ desc}} = 345.2 \text{ TM}$$

Balance de bióxido de carbono (sin considerar el que se encuentra formando al CBA)

$$W_{\text{CO}_2 \text{ 4}} + W_{\text{CO}_2 \text{ desc}} = W_{\text{CO}_2 \text{ 5}}$$

$$W_{\text{CO}_2 \text{ desc}} = \text{CO}_2 \text{ por descomposición térmica del CBA}$$

$$W_{\text{CO}_2 \text{ desc}} = 448.2 \text{ TM}$$

Balance de urea

$$W_{\text{urea} \text{ 1}} = W_{\text{urea} \text{ 3}} + W_{\text{urea} \text{ desh.}}$$

$$W_{\text{urea} \text{ desh.}} = \text{urea que se deshidrata en el proceso térmico}$$

$$W_{\text{urea} \text{ desh.}} = 42.4 \text{ TM}$$

Balance de agua

$$W_{H_2O\ 1} = W_{H_2O\ 3} + W_{H_2O\ 3} + W_{H_2O\ \text{reac.}}$$

$$W_{H_2O\ \text{reac.}} = H_2O \text{ que reacciona por hidrólisis de la urea}$$

$$W_{H_2O\ \text{evap.}} = 12.6 \text{ TM}$$

Balance de energía

CORRIENTE	ESTADO	TEMPERATURA (°C)	PRESION (kg/cm ²)
1	líquida	182	140
3	líquida	170	140
4	gaseosa	157	122
5	gaseosa	180	140

Tomando como base de cálculo la temperatura más baja $T_b = 157^\circ\text{C}$

$$H_4 = 0$$

Calores específicos de los componentes de las corrientes:

Componentes Corriente	1	3	5
Amoníaco	1.15		0.57
Bióxido de carbono			0.23
Carbamato de amonio	0.45	0.44	
Urea	0.80	0.79	
Agua	1.00	1.00	0.47
Oxígeno			0.23
Nitrógeno			0.25

Calculando entalpías: (de las ecs. 1, 2, 3)

$$H_1 = 70,587.7 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$H_3 = 20,274.7 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$H_5 = 20,958.7 * 10^3 \text{ Kcal}$$

Planteando el balance total:

$$H_4 + H_1 + Q_{\text{vapor}} = H_5 + H_3 + Q_T \quad (8)$$

donde

$$Q_T + Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (9)$$

Q_1 = calor de descomposición del CBA

Q_2 = calor de disociación del NH_3 de la solución

Q_3 = calor de evaporación del agua

$$Q_1 = 35 \cdot 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg mol CBA}} * \frac{10^3 \text{ Kg mol}}{\text{TM mol}} * 13.2 \text{ TM mol}$$

$$Q_2 = 3.26 \cdot 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg mol NH}_3} * \frac{10^3 \text{ Kg mol}}{\text{TM mol}} * 2.8 \text{ TM mol}$$

$$Q_3 = 478.7 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg H}_2\text{O}} * \frac{10^3 \text{ kg}}{\text{TM}} * 50.3 \text{ TM}$$

$$Q_1 = 462,000 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$Q_2 = 9,128 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$Q_3 = 24,078.6 * 10^3 \text{ Kcal}$$

entonces

$$Q_T = 495,206.6 * 10^3 \text{ Kcal (de la ec. 9)}$$

y

$$Q_{\text{vapor}} = 465,852.3 * 10^3 \text{ Kcal (de la ec. 8)}$$

El vapor utilizado para este servicio es de 19 kg/cm^2 teniendo:

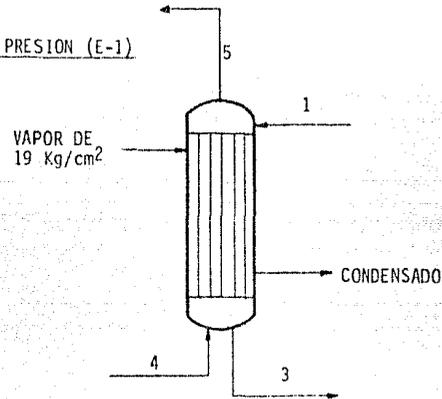
$$\lambda = 453.3 * 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{TM}}$$

entonces

$$W_{\text{vapor}} = Q_{\text{vapor}} / \lambda$$

$$W_{\text{vapor}} = 1,027.7 \text{ TM}$$

BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA
DESCOMPOSITOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION (E-1)



CUADRO N° 2

CORRIENTE COMPONENTE	1			3			4			5		
	TMmol	TM	% masa	TMmol	TM	% masa	TMmol	TM	% masa	TMmol	TM	% masa
Amoniaco	26.3	446.6	14.6							46.6	791.8	38.6
Bióxido de carbono							16.7	736.8	96.8	26.9	1,185.0	57.8
Carbamato de amonio	13.2	1,029.4	33.6	3.71	289.9	16.4						
Urea	17.6	1,054.0	34.4	16.9	1,011.6	57.1						
Agua	29.4	529.8	17.3	25.9	466.8	26.3				2.8	50.4	2.5
Oxígeno							0.1	4.5	0.6	0.1	4.5	0.2
Nitrógeno							0.7	19.7	2.6	0.7	19.7	1.0
Biuret		3.1	0.1		4.3	0.2						
TOTAL	86.5	3,062.9	100.0	46.5	1,772.6	100.0	17.5	761.0	100.0	77.1	2,051.4	100.0
Temperatura (°C)	182			170			157			180		
Entalpia (Kcal) *10 ⁻³	70,587.7			20,274.7			-			20,958.7		

CONDENSADOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION

1) Control de la presión del vapor producido.

Intencionalmente la formación del carbamato de amonio no es total, teniéndose en el fondo del equipo dos corrientes que se dirigen al reactor, una líquida y otra gaseosa.

Para absorber el calor generado por la condensación del carbamato - se tiene un sistema de recuperación de calor, en el que se produce vapor de 3.5 kg/cm^2 mismo que se recupera en una caldereta anexa al equipo. El agua alimentada para este servicio se dispone a 148°C .

La condensación incompleta es para que la parte restante de los gases reaccionen en el reactor y proporcionen el calor requerido para la deshidratación del carbamato, sin necesidad de incrementar la - temperatura que aumentaría la formación de biuret.

CONTROL QUIMICO DE LAS CORRIENTES DE PROCESO

1) CORRIENTE 5

a) Contenido de amoníaco de 37-39% masa.

Su descontrol afecta principalmente la relación molar NH_3/CO_2 del -

reactor. En el balance de materia se tiene un 38.6% que equivale a:

$$\begin{aligned} W_{\text{NH}_3} &= 791.8 \text{ TM} \\ W_5 &= 2,051.4 \text{ TM} \end{aligned}$$

b) Contenido de CO₂ de 56-58% masa.

Igual que en el caso anterior, su descontrol afecta la relación molar NH₃/CO₂ del reactor. En este caso se tiene 57.8% que equivale a:

$$W_{\text{CO}_2} = 1,185.0 \text{ TM}$$

c) Contenido de agua de 2.2-2.9% masa.

El agua afecta negativamente la conversión de la reacción (ver figura 5), en este caso se tiene un valor de 2.5% masa.

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = 50.4 \text{ TM}$$

d) Contenido de oxígeno de 0.15-0.23% masa.

El contenido de oxígeno en este rango evita se tenga desgaste de los tubos internos por efecto de corrosión. En el balance de materia se tiene un contenido del 0.2% masa.

$$W_{\text{O}_2} = 4.5 \text{ TM}$$

CORRIENTE 8

En esta corriente se deberá tener un control sobre las materias pri mas de 61-64% masa de amoníaco, de 23.0-24.3% masa de CO₂ y el agua debe mantenerse en un rango de 11.5-13.0% masa. La composición de la corriente 8 será:

	CORRIENTE 8	
	TM	% masa
Amoníaco	391.0	62.5
Bióxido de carbono	334.6	23.5
Agua	183.0	12.9

De las corrientes 6 y 7 ya se había hablado anteriormente en el balance para el reactor.

Para el siguiente cálculo referirse al cuadro N° 3.

Balance general

$$W_5 + W_8 = W_6 + W_7$$

entonces

$$W_6 + W_7 = 3,475.1 \text{ TM}$$

Como se había mencionado se tiene la siguiente distribución:

$$W_6 = 2,811.4 \text{ TM}$$

$$W_7 = 663.7 \text{ TM}$$

Balance de bióxido de carbono

(Sin considerar al que se encuentra formando el CBA)

$$W_{CO_2\ 5} = W_{CO_2\ 7} + W_{CO_2\ reacc.}$$

$$W_{CO_2\ reacc.} = CO_2\ que\ reacciona\ a\ CBA$$

$$W_{CO_2\ reacc.} = 897.3\ TM$$

De aquí se puede observar la gran diferencia del CO_2 que reacciona en el condensador de carbamato de alta presión respecto al reactor.

$$W_{CO_2\ reacc. (condensador)} = 897.3\ TM$$

$$W_{CO_2\ reacc. (reactor)} = 190.2\ TM$$

Como se había mencionado, el agente corrosivo en los procesos de producción de urea es el carbamato de amonio en corrientes líquidas, por esta razón el contenido de oxígeno en las corrientes que se alimentan al condensador de alta presión, deben vigilarse constantemente para evitar daños mayores al equipo por corrosión.

Balance de amoníaco

(Sin considerar al que se encuentra formando el CBA)

$$W_{NH_3\ 5} + W_{NH_3\ 8} = W_{NH_3\ 7} + W_{NH_3\ 6} + W_{NH_3\ reacc.}$$

$$W_{NH_3\ reacc.} = NH_3\ que\ reacciona\ a\ CBA$$

$$W_{NH_3\ reacc.} = 693.5\ TM$$

Balance de agua

$$W_{H_2O\ 5} + W_{H_2O\ 8} = W_{H_2O\ 6} + W_{H_2O\ 7}$$

entonces

$$W_{H_2O\ 8} = 183.0\ \text{TM}$$

Balance de carbamato de amonio

$$W_{CBA\ 8} = W_{CBA\ 6} + W_{CBA\ \text{reacc}}$$

$$W_{CBA\ \text{reacc}} = \text{CBA que se forma por reacción}$$

$$W_{CBA\ \text{reacc}} = 1,590.9\ \text{TM}$$

BALANCE DE ENERGIA

CORRIENTE	ESTADO	TEMPERATURA (°C)	PRESION (kg/cm ²)
5	gaseosa	180	140
6	líquida	167	140
7	gaseosa	167	140
8	líquida	100	138

Tomando temperatura de 167°C como base por conveniencia se tiene:

$$H_7 = H_6 = 0$$

Calores específicos:

Componente	Corriente	5	8
Amoníaco		0.57	1.03
Bióxido de carbono		0.23	
Carbamato de amonio			0.47
Urea			0.78
Agua		0.47	1.00
Oxígeno		0.23	
Nitrógeno		0.25	

se tiene (de las ecs. 1, 2, 3)

$$\begin{aligned} H_5 &= 11,586.2 * 10^3 \text{ Kcal} \\ H_8 &= -89,578.2 * 10^3 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

Planteando el balance global

$$H_5 + H_8 + Q_{H_2O} = H_7 + H_6 + Q_T \quad (10)$$

Q_T = calor de condensación de CBA

$$Q_T = \frac{35 * 10^3 \text{ Kcal}}{\text{Kgmol CBA}} * \frac{10^3 \text{ Kgmol}}{\text{TMmol}} * 20.4 \text{ TMmol}$$

$$\underline{Q_T = 714,000 * 10^3 \text{ Kcal}} \quad (\text{de la ec. 10})$$

El agua para este servicio se dispone a 148°C y se forma vapor de 3.5 kg/cm².

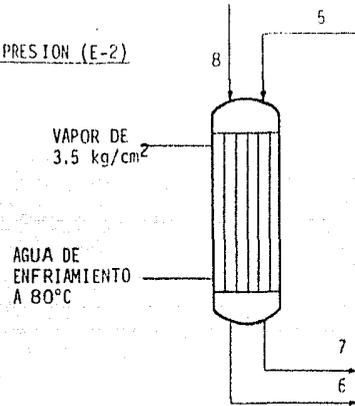
$$\lambda \text{ evaporación} = 524.7 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

$$Q_{H_2O} = 573.1 * \underline{10^3 \text{ Kcal}} \quad (\text{de la ec. 10})$$

$$W_{H_2O} = 1,245.9 \text{ TM}$$

BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

CONDENSADOR DE CARBAMATO DE ALTA PRESION (E-2)



CUADRO N° 3

CORRIENTE COMPONENTE	5			6			7			8		
	TMmol	TM	masa	TMmol	TM	masa	TMmol	TM	masa	TMmol	TM	masa
Amoníaco	46.6	791.8	38.6	23.4	397.3	14.1	19.6	333.5	50.2	37.2	632.5	44.4
Bióxido de carbono	26.9	1,185.0	57.8				6.5	287.7	43.3			
Carbamato de amonio				28.0	2,184.0	77.7				7.6	593.1	41.7
Urea				0.3	15.0	0.5				0.3	15.0	1.1
Agua	2.8	50.4	2.5	12.0	215.1	7.7	1.0	18.3	2.8	10.2	183.0	12.9
Oxígeno	0.1	4.5	0.2				0.1	4.5	0.7			
Nitrógeno	0.7	19.7	1.0				0.7	19.7	3.0			
Biuret												
TOTAL	77.1	2,051.4	100.0	63.7	2,811.4	100.0	27.9	663.7	100.0	55.3	1,423.6	100.0
Temperatura (°C)	180			167			167			100		
Entalpia(Kcal)*10 ⁻³	11,586.2			-			-			-89,578.1		

LAVADOR DE GASES DE ALTA PRESION

1) Control de la temperatura.

El lavador de gases tiene una sección de intercambio de calor el - cual está enfriado con agua templada a 80°C. Para evitar que los - gases enviados al absorbedor formen mezclas explosivas, es necesaa- rio controlar la condensación de materias primas, que se logra man- teniendo una diferencia de temperaturas en el sistema de enfriamien- to de 8°C cuando menos.

Si el lavador de gases es enfriado insuficientemente, habrá menor - condensación de NH₃ y CO₂ que finalmente serán venteados a la atmós- fera.

La temperatura de la solución líquida que sale de este equipo al - condensador de alta presión, tiene un rango de operación de 158-162°C.

En operación solo es necesario controlar la diferencia de temperatu- ras de enfriamiento de 8°C. Si esta diferencia es menor se contem- plan las siguientes características:

- a) Condensación inadecuada de materias primas.
- b) La temperatura de la solución de carbamato disminuye.

- c) Las materias primas no condensadas se envían a la torre de absorción.
- d) Aumenta la cantidad de agua enviada al reactor.
- e) Se afecta la relación NH_3/CO_2 en el condensador.

2) Control de la presión.

Un aumento en la presión de este equipo se tiene por un descontrol en la operación del reactor o por un enfriamiento insuficiente del sistema de enfriamiento. La presión normalmente es de 139-141 Kg/cm^2 .

3) Flujo de recirculación.

La cantidad de solución recirculada desde el lavador de alta presión y el reactor al condensador de alta presión se controla con el ajuste del paso libre de la garganta del eyector (J-106).

4) Explosiones en el lavador de gases de alta presión.

Las condiciones en el lavador se controlan para mantener la corriente del gas de salida, fuera de los límites de explosividad en mezclas gaseosas compuestas por NH_3 , H_2 y O_2 . Esto se logra con solo recuperar parcialmente el NH_3 y CO_2 alimentados al equipo, asegurando con ésto no tener mezclas explosivas. (Al final del capítulo se

da una explicación sobre las zonas de explosividad de estas mezclas gaseosas).

En caso de existir una explosión se tiene en la parte alta del equipo un espacio amortiguador relleno del gas que proviene del reactor, separado por una membrana de ruptura. La configuración es tal, que el volumen de gas potencialmente explosivo es muy pequeño comparado con el del gas por detras de la membrana.

CONTROL QUIMICO DE LAS CORRIENTES DE PROCESO

1) CORRIENTE 10

a) Contenido de amoniaco del 41-47% masa

Su descontrol afecta directamente la operación de la torre de absorción. Si el ΔT del sistema de enfriamiento es menor de 8°C se tendrán valores mayores de 47%, si el ΔT es mayor de 8°C se tendrán valores inferiores al 41%.

En el balance se tiene un 43.8% de amoniaco que representa:

$$\begin{aligned} W_{\text{NH}_3} &= 22.4 \text{ TM} \\ W_{10} &= 51.2 \text{ TM} \end{aligned}$$

b) Contenido de bióxido de carbono de 6.5-8.5% masa.

Su descontrol afecta a la torre de absorción.

En caso de tener valores superiores al límite, se puede tener pérdidas de esta materia prima al enviarse a la atmósfera por la válvula de desfogue de inertes que se tiene en la torre de absorción. El valor que se tiene para el balance es de 7.6%.

$$W_{CO_2} = 3.9 \text{ TM}$$

Por esta corriente salen las 4.5 TM de oxígeno alimentadas al descompositor de carbamato de alta presión por lo que en la corriente 10 se tiene lo siguiente:

$$W_{O_2} = 4.5 \text{ TM}$$

$$W_{N_2 \text{ 10}} = 19.7 \text{ TM}$$

2) CORRIENTE 13

En esta corriente se deberá tener un control sobre los componentes de la corriente de la siguiente manera, de 36-40% de amoníaco, de 37-40% masa de bióxido de carbono, de 1.5-2.5% masa de urea y de 19-22% masa de agua.

Para el balance se tiene:

CORRIENTE 13		
	TM	%
Amoníaco	321.6	37.6
Bióxido de carbono	334.6	39.2
Urea	15.0	1.8
Agua	<u>183.0</u>	<u>21.4</u>
	854.2	100.0

3) CORRIENTE 9

El amoníaco tiene un rango de 29.6-31.6% masa, el bióxido de carbono de 34.4-35.5% masa y el contenido de agua de 32.1-33.0% masa. La composición de la corriente 9 será de:

CORRIENTE 9		
	TM	%
Amoníaco	154.6	31.3
Bióxido de carbono	175.0	35.5
Urea	0.7	0.1
Agua	<u>162.9</u>	<u>33.0</u>
	493.2	100.0

De las corrientes 2 y 12 ya se habían mencionado anteriormente en el reactor. Para completar el balance se tiene lo siguiente:

Para el siguiente cálculo referirse al cuadro N° 4.

Balance total

$$W_9 + W_2 + W_{12} = W_{10} + W_{13}$$

$$W_2 = 249.5 \text{ TM}$$

Balance de amoníaco

$$W_{\text{NH}_3 2} + W_{\text{NH}_3 9} + W_{\text{NH}_3 12} = W_{\text{NH}_3 10} + W_{\text{NH}_3 13} + W_{\text{NH}_3 \text{ cond.}}$$

$$W_{\text{NH}_3 \text{ cond.}} = \text{NH}_3 \text{ condensado a CBA}$$

$$W_{\text{NH}_3 \text{ cond.}} = 72.4 \text{ TM}$$

Balance de bióxido de carbono

$$W_{\text{CO}_2 \text{ cond.}} = \text{CO}_2 \text{ condensado a CBA}$$

$$W_{\text{CO}_2 \text{ cond.}} = 72.4 \text{ TM NH}_3 * \frac{44 \text{ TM CO}_2}{34 \text{ TM NH}_3}$$

$$W_{\text{CO}_2 \text{ cond.}} = 93.7 \text{ TM}$$

Balance de carbamato de amonio

$$W_{\text{CBA } 9} + W_{\text{CBA } 12} + W_{\text{CBA reacc.}} = W_{\text{CBA } 13}$$

$$W_{\text{CBA reacc.}} = \text{CBA que se forma por condensación de materias primas}$$

$$W_{\text{CBA reacc.}} = 165.9 \text{ TM}$$

Balance de agua

$$W_{\text{H}_2\text{O } 2} + W_{\text{H}_2\text{O } 9} + W_{\text{H}_2\text{O } 12} = W_{\text{H}_2\text{O } 10} + W_{\text{H}_2\text{O } 13}$$

$$W_{\text{H}_2\text{O } 13} = 183.0 \text{ TM}$$

BALANCE DE ENERGIA

CORRIENTE	ESTADO	TEMPERATURA (°C)	PRESION (Kg/cm ²)
2	gaseosa	183	137
9	líquida	72	140
10	gaseosa	160	140
12	líquida	182	140
13	líquida	170	140

$$T_b = 72^\circ\text{C}$$

$$H_g = 0$$

Calor específico de los componentes.

Componente/Corriente	2	10	12	13
Amoníaco	0.52	0.55	1.02	1.01
Bióxido de carbono	0.18	0.22		
Carbamato de amonio			0.415	0.4
Urea			0.76	0.73
Agua	0.40	0.46		
Oxígeno	0.17	0.224	1.00	1.00
Nitrógeno	0.18	0.25		

Calculando entalpías (de las ecs. 1, 2, 3)

$$H_2 = 11,553.2 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$H_{10} = 1,909.4 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$H_{12} = 13,246.2 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$H_{13} = 65,968.5 * 10^3 \text{ Kcal}$$

Planteando el balance global

$$H_2 + H_{12} + Q_{enf} = H_{13} + H_{10} + Q_T \quad (11)$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 \quad (12)$$

Q_1 = Calor por condensación del CBA

Q_2 = Calor de disolución del amoníaco

$$Q_1 = -35 * 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgmol CBA}} * 10^3 \frac{\text{Kgmol CBA}}{\text{TMmol}} * 2.12 \text{ TMmol}$$

$$Q_2 = -3.26 * 10^3 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kgmol NH}_3} * 10^3 \frac{\text{Kgmol NH}_3}{\text{TMmol}} * 4.02 \text{ TMmol}$$

$$Q_1 = -74,200 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$Q_2 = -13,105.2 * 10^3 \text{ Kcal}$$

$$Q_T = -87,305.2 \text{ Kcal (de la ec. 12)}$$

entonces

$$Q_{\text{enfriamiento}} = -44,226.7 * 10^3 \text{ Kcal (de la ecuación 11)}$$

Agua de enfriamiento

$$Q_{H_2O} = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} * (88-80)^\circ\text{C} = 8 \frac{\text{Kcal}}{\text{KgH}_2\text{O}}$$

entonces

$$W_{H_2O} = 5,528.3 \text{ TM (de las ecs. 11 y 12)}$$

A continuación se resume en un cuadro el control químico de las corrientes de proceso de la sección de síntesis.

1) REACTOR (R-1)

	CORRIENTE 1 (% masa)	CORRIENTE 2 (% masa)
Amoníaco	27.0 - 31.0	48.0 - 49.0
Bióxido de carbono	16.0 - 20.0	38.5 - 39.5
Urea	33.0 - 36.0	
Agua	15.0 - 19.0	2.5 - 3.5
Biuret	0.15 máx.	
Oxígeno		1.0 - 1.5
Inertes		6.0 - 8.0
Cromo	0.00005 máx.	

2) DESCOMPOSITOR DE CARBAMATO (E-1)

	CORRIENTE 3 (% masa)	CORRIENTE 4 (% masa)
Amoníaco	6.0 - 8.0	
Bióxido de carbono	8.0 - 10.5	95.0 - 96.0
Urea	54.0 - 60.0	
Agua	24.0 - 28.0	
Biuret	0.3 máx.	
Oxígeno		0.56 - 0.64
Inertes		3.0 - 4.0
Cromo	0.000006 máx.	

3) CONDENSADOR DE CARBAMATO (E-2)

	CORRIENTE 5 (% masa)	CORRIENTE 6 (% masa)	CORRIENTE 7 (% masa)
Amoníaco	37.0 - 39.0	46.1 - 49.0	49.0 - 52.0
Bióxido de carbono	56.0 - 58.0	42.9 - 44.0	41.0 - 44.0
Urea		0.1 - 1.0	
Agua	2.2 - 2.9		2.0 - 3.0
Oxígeno	0.15 - 0.23		0.6 - 0.75

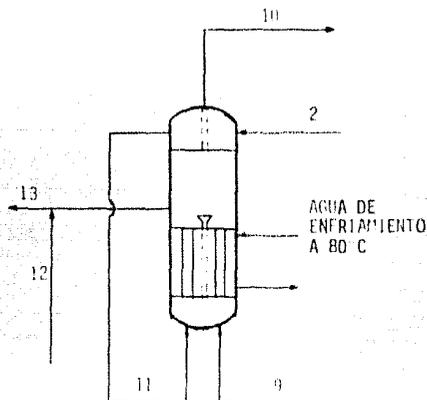
	CORRIENTE 8 (% masa)
Amoníaco	60.9 - 63.7
Bióxido de carbono	23.1 - 24.3
Agua	11.5 - 13.0
Oxígeno	

4) LAVADOR DE GASES (E-3)

	CORRIENTE 9 (% masa)	CORRIENTE 10 (% masa)	CORRIENTE 13 (% masa)
Amoníaco	29.6 - 31.7	41.0 - 47	36 - 40
Bióxido de carbono	34.4 - 35.5	6.5 - 8.5	37 - 40
Urea			1.5 - 2.5
Agua	32.1 - 33.0		19 - 22
Oxígeno			8.0 - 9.3

BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA

LAVADOR DE GASES DE ALTA PRESION (E-3)



CUADRO N° 4

CORRIENTE COMPONENTE	2			9			10			12			13		
	TMool	TM	masa	TMool	TM	masa	TMool	TM	masa	TMool	TM	masa	TMool	TM	masa
Amoníaco	2.1	120.9	49.5	1.1	39.3	3.9	1.3	32.4	33.8	1.0	17.7	10.9	3.7	63.1	7.4
Bióxido de carbono	2.2	97.5	39.1				0.1	3.9	7.0						
Carbonato de amonio				4.0	310.3	62.9				1.5	116.9	71.9	7.6	593.1	69.5
Urea					0.7	0.1				0.2	14.3	8.8	0.3	15.0	1.8
Acua	0.4	6.9	2.8	9.1	162.9	33.0	0.7	1.4	0.8	13.8	8.5	10.1	183.0	21.4	
Oxígeno	0.1	4.5	1.8				0.1	4.5	8.8						
Nitrógeno	0.7	19.7	7.9				0.7	19.7	38.5						
Biuret															
TOTAL	10.5	249.5	100.0	14.2	493.2	100.0	2.2	51.2	100.0	3.5	162.7	100.0	21.7	854.2	100.0
Temperatura (°C)	183			72			160			182			170		
Entalpia (kcal) * 10 ⁻³	11,553.2			-			1,909.4			13,246.2			65,968.5		

D) CORROSIÓN EN PLANTAS DE UREA

Las soluciones que se producen durante la síntesis de urea son muy corrosivas. En éstas el componente agresivo es el carbamato de amonio.

Experimentalmente se ha demostrado que las soluciones de urea no son corrosivas, mientras que las de carbamato sí lo son.

Actualmente se puede prevenir o por lo menos disminuir la corrosión que se presenta en este tipo de plantas, teniendo una combinación adecuada del contenido de oxígeno en las corrientes de proceso. Esta prevención puede lograrse en un punto del proceso determinado si se tiene un control de la temperatura, de la composición del líquido de proceso y del contenido de oxígeno disuelto.

La composición del líquido y la temperatura son variables que se determinan por el mismo proceso, mientras que la cantidad de oxígeno está sujeta a variaciones.

La adición de oxígeno en varias de las corrientes de proceso es una condición indispensable para prevenir la corrosión en los equipos, que se presenta solamente cuando se tienen corrientes líquidas, las corrientes gaseosas sólo presentan este problema en caso de condensación.

Una alternativa para eliminar el carbamato de amonio en equipos de alta presión sería calentar la solución, cosa que no es muy recomendable debido a que la urea se hidrolizaría y porque experimentalmente se demuestra que se tendría un alto índice de corrosión en el acero inoxidable (Cr, Ni, Mo) debido a la deficiente dispersión del oxígeno en la solución. Sin embargo, en este proceso a base de descomposición de CO_2 en el descompositor de carbamato de alta presión, se efectúa la transformación del carbamato de amonio a bióxido de carbono y amoníaco a menor temperatura, al tenerse mayor área de contacto con la corriente gaseosa de bióxido de carbono y oxígeno proveniente del compresor (C-1).

a) Detección de la corrosión.

Para determinar si se está teniendo corrosión en los equipos, no será necesario para la planta para verificarlo, sino solamente será necesario el análisis de los productos de corrosión en las corrientes.

En una operación normal se analizarán constantemente las corrientes de la sección de síntesis en cuanto al contenido de iones cromo, que indican el grado de corrosión que se está teniendo paulatinamente. Cuando se sospeche de un alto grado de corrosión en las paredes internas de los tubos de algún intercambiador de calor, se recurrirá a una inspección de espesor o de conductividad eléctrica.

En casos verdaderamente serios una coloración café en el producto - indicará un alto grado de corrosión en los equipos.

Es muy frecuente que en ciertas partes del proceso existan acumulaciones o depósitos de los productos de corrosión y que la cantidad de iones cromo no sería muy indicativa, en estos casos también se - hace un análisis de los iones níquel que son ligeramente más solu- bles en soluciones de urea.

b) Prevención de la corrosión.

Como regla general en este proceso será necesario controlar tres pa- rámetros para evitar la corrosión.

- 1) Contenido de oxígeno en las corrientes líquidas
- 2) Temperatura del líquido
- 3) Condiciones de la superficie (activa o pasiva)

1) Contenido de oxígeno en las corrientes líquidas.

El contenido de oxígeno dentro de la corriente gaseosa proveniente del compresor (C-1) deberá ser de 0.75-0.85% en volumen como garan- tía.

La distribución adecuada del oxígeno dentro del descompositor de -

alta presión dependerá de las cargas tanto del líquido como del gas. Una alta carga del líquido puede deberse a una fuga en los distribuidores de líquido que se encuentran en la parte alta del descompositor debida a una falla en el ensamble.

2) Temperatura del líquido.

Un aumento en la temperatura provoca alta corrosión en el descompositor y que es ocasionada por una alta presión del vapor de calentamiento o por una baja carga del líquido en la parte alta del equipo.

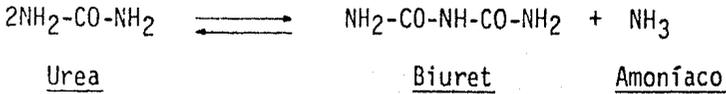
3) Condición de la superficie (activa o pasiva).

La capa de pasivación en las paredes de los equipos puede mantenerse si se dosifica la cantidad adecuada de oxígeno, por el contrario si es deficiente puede romperse esta capa protectora. La capa de pasivación se forma antes del arranque del proceso en un período de inyección de flujo continuo de oxígeno saturado con vapor de agua a alta temperatura.

El descompositor de carbamato de alta presión es el equipo que más se afecta por corrosión, por lo que se ha utilizado acero inoxidable 316 con un contenido de 25% cromo, 22% níquel y 2% molibdeno con buenos resultados.

E) FORMACION DE BIURET

Una de las principales impurezas que se forman en la producción de urea es el biuret, que se forma de acuerdo con la siguiente reacción.



En aplicaciones como fertilizante la urea con un alto contenido de biuret es muy dañina para la mayoría de las plantas. La experiencia demuestra que el contenido de biuret en la urea sólida, no debe ser mayor de un 2.5% en masa que resulta en este límite muy dañina para la agricultura. Sin embargo, las normas internacionales de control de calidad establecen que el contenido máximo de biuret es de 1.1% masa.

En soluciones de urea destinadas como fertilizante foliar, el máximo contenido de biuret permitido es de 0.3% en masa, porcentajes mayores provocan una coloración amarilla en las extremidades de la planta.

Para aplicaciones técnicas como la manufactura de resinas urea formaldehído, el contenido de biuret deberá tener un 1.1% masa como máximo en la urea sólida. Sin embargo, el fabricante establece que en cuanto menor sea el contenido de biuret mejor es la calidad final de la resina.

Bajo condiciones normales de operación, el contenido de biuret en las soluciones de urea debe mantenerse dentro de ciertos límites, reduciendo el tiempo en que las soluciones son expuestas a temperaturas elevadas, especialmente en la etapa de evaporación. De esta manera el contenido de biuret deberá ser mantenido dentro de un rango de 0.7-0.9% masa como máximo. Analizando el balance de materiales se puede observar que la solución de urea que sale de la sección de síntesis, contiene 0.24% masa de biuret que representa una cantidad menor, que la que se obtiene a la salida de los dos evaporadores de 0.9% masa.

De lo anterior se puede concluir que si se mantienen las variables de proceso en síntesis dentro de sus rangos normales de operación, el contenido de biuret en el producto final no será un factor determinante. Por el contrario, si en la sección de evaporación se elevan demasiado las temperaturas es muy probable que se tenga en el producto final más de 1.1% establecido.

F) EXPLOSIVIDAD DE LAS MEZCLAS GASEOSAS EN LA SECCION DE SINTESIS

El oxígeno añadido en forma de aire al bióxido de carbono que se introduce a la sección de síntesis como medio de pasivación para prevenir la corrosión, forma mezclas explosivas en combinación con hidrógeno y amoníaco. Esto viene a ser de particular importancia en los equipos de esta sección en que se está trabajando a presiones de 140 kg/cm^2 y que una explosión a este nivel podría traer graves consecuencias tanto al equipo como al personal que opera la planta, no sin dejar de considerar la interrupción de la producción que provocaría además fuertes pérdidas económicas.

En los diferentes procesos de producción de urea, existe siempre un lugar en el que es más factible se tenga una explosión, debido principalmente a que en algunas corrientes gaseosas la cantidad de amoníaco y bióxido de carbono es muy pequeña simplemente o porque ya reaccionaron o porque se recuperaron en equipos anteriores.

En este proceso el equipo en el que se tiene mayor probabilidad de tener una explosión es el lavador de gases de alta presión, en los gases que se desprenden de este equipo a la torre de absorción.

Es por esta razón que en el lavador existe una cámara amortiguadora que absorbería el efecto de la explosión en caso de que ésta ocurriera.

Con la mezcla gaseosa mencionada se definirán los límites de explosividad, de acuerdo con el método de Chatellier que a continuación se describe:

La fórmula que se utiliza para encontrar los límites es la siguiente:

$$L = \frac{100}{\sum_{i=1}^N \frac{P_i}{N_i}}$$

En donde L es el límite de combustión de una mezcla gaseosa, P_i es la proporción de cada combustible gaseoso en la mezcla libre de aire y gases inertes, por lo que:

$$\sum_{i=1}^N P_i = 100$$

N_i son los límites respectivos de combustión de cada gas combustible.

N número de combustibles gaseosos.

Si una mezcla gaseosa combustible es inflamable, o es capaz de formar mezclas inflamables con aire, la mínima cantidad de combustible inflamable es incapaz de formar mezclas explosivas puede ser calculada por el principio de Chatellier. Una mezcla gaseosa puede ser explosiva si se encuentra dentro del rango de explosividad construído a base de los límites calculados con este método.

El incremento del contenido de oxígeno aumenta el rango de explosividad mientras que un incremento en el contenido de gas inerte reduce la posibilidad de explosión.

Para cada gas inflamable existe un mínimo contenido de oxígeno en el que la explosión es posible; y un mínimo contenido de gas inflamable para tener explosión con esta mínima cantidad de oxígeno.

Límites de explosión de diferentes gases en oxígeno y en aire.

Gas	Límite de explosión en aire (%)	Límite de explosión en oxígeno (%)	Mínimo contenido de oxígeno (%)	Mínimo de contenido de gas inflamable (%)
CH ₄	5 - 15	5.5 - 6	12.25	6
H ₂	4 - 74	4.5 - 94	5	4.3
CO	12.5 - 74	15.5 - 94	6	13.75
NH ₃	15.5 - 27	13.5 - 79	*	*

* Estos datos no se encuentran disponibles. En la práctica estos valores son muy cercanos a los límites inferiores de explosión.

Tomando como muestra la composición de gas en el lavador en base a una producción de 1,000 TM/día como en el balance de materia se tiene:

	<u>TM/día</u>	<u>TM mol/día</u>	<u>% masa</u>	<u>% mol</u>
NH ₃	22.44	1.320	43.2	52.0
CO ₂	3.87	0.088	7.5	3.5
CH ₄	0.24	0.014	0.5	0.6
H ₂	0.47	0.235	0.9	9.3
N ₂	19.71	0.704	38.0	27.7
O ₂	4.51	0.141	8.7	5.6
H ₂ O	<u>0.65</u>	<u>0.036</u>	<u>1.3</u>	<u>1.4</u>
SUMA	51.89	2.538	100.0	100.0

De la mezcla expuesta son combustibles el amoníaco, metano e hidrógeno, inertes son el bióxido de carbono hidrógeno, nitrógeno y agua, de acuerdo con ésto la mezcla tiene la siguiente composición.

<u>Gas</u>	<u>% mol</u>
Combustibles	61.9
Inertes	32.6
Oxígeno	5.6

Con esta composición se puede localizar el punto A en el diagrama ternario de la fig. 11.

El metano se introduce al proceso vía la corriente de bióxido de carbono de acuerdo con el siguiente análisis:

<u>Gas</u>	<u>% masa</u>
CO ₂	97.30
H ₂ O	2.57
CH ₄	0.03
H ₂	0.06

Para calcular los límites se consideran solo a los gases inflamables.

	<u>TM mol/día</u>	<u>% mol</u>
NH ₃	1.320	84.1
H ₂	0.235	15.0
CH ₄	<u>0.014</u>	0.9
	1.569	

1) Límites de explosividad en aire

$$L_{\text{aire}} = \frac{100}{\frac{84.1}{15.5} + \frac{15}{4} + \frac{0.9}{5}} = 10.7$$

$$L_{2\text{aire}} = \frac{100}{\frac{84.1}{27} + \frac{15}{74} + \frac{0.9}{15}} = 29.6$$

2) Límites de explosividad en oxígeno

$$L_{\text{O}_2} = \frac{100}{\frac{84.1}{13.5} + \frac{15}{4.5} + \frac{0.9}{5.5}} = 10.3$$

$$L_{2O_2} = \frac{100}{\frac{84.1}{79} + \frac{15}{94} + \frac{0.9}{60}} = 80.7$$

3) Mínimo contenido de oxígeno para tener explosión

$$\text{MinO}_2 = \frac{100}{\frac{84.1}{13.5} + \frac{15}{5} + \frac{0.9}{12.25}} = 10.7$$

4) Mínimo contenido de gas inflamable para tener explosión a un mínimo contenido de oxígeno

$$\text{MinG.I.} = \frac{100}{\frac{84.1}{15.5} + \frac{15}{4.3} + \frac{0.9}{6}} = 11.0$$

Que se pueden representar en el diagrama terciario de acuerdo a la siguiente nomenclatura.

<u>CONCEPTO</u>	<u>PUNTO LIMITE</u>
L1aire = 10.7	1
L2aire = 29.6	2
L10 ₂ = 10.3	3
L20 ₂ = 80.7	4
MinO ₂ = 10.7	5
MinG.I. = 11.0	6

El punto M representa el límite de explosividad de la mezcla gaseosa en oxígeno cuando no existen inertes; el punto N se forma con la intersección de la línea del aire \overline{OR} y el límite superior de explosividad en aire; el punto L se tiene como el mínimo contenido de oxígeno para tener explosión y el límite mínimo de explosividad de aire.

Como se indica en el diagrama se puede observar el área que delimita la zona de explosividad y el área en donde no hay riesgo de explosión. Graficando el punto al que se encuentra la muestra se tiene el punto A que está fuera de la zona explosiva.

En forma general se puede observar en el diagrama ternario que un incremento en el contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa provoca que se aumente el riesgo de explosión. Para valores superiores al 18% de oxígeno se tienen mezclas que se localizan en la zona explosiva de este diagrama.

Por otro lado un incremento en el contenido de amoníaco o inertes disminuye la probabilidad de explosión. Aún cuando el amoníaco es un combustible, si existe un exceso de este gas impedirá la combustión por no encontrarse en la relación adecuada.

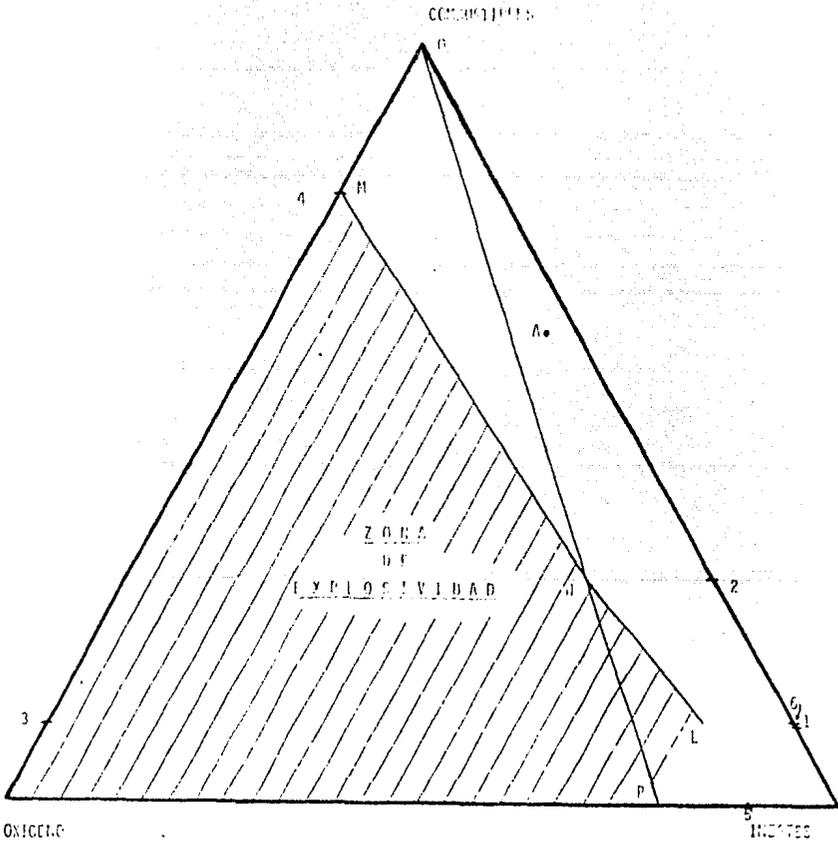


FIGURA 11. Diagrama ternario de explosividad de mezclas presentes en el lavador de gases de alta presión.

TESIS PROFESIONAL		
FIG. 11		FAC. QUÍMICA
A.C.R.		U. N. A. M.

IV) CONCLUSIONES

IV) CONCLUSIONES

Siguiendo las mismas características básicas de los procesos tradicionales de producción de urea, este proceso cambia en algunos de sus aspectos con el fin de mejorar siempre la eficiencia, como son; la recirculación total de materias primas, descomposición del carbamato de amonio de alta presión utilizando como agente separador el bióxido de carbono y la recirculación de la solución de carbamato de amonio a síntesis, procedente de la sección de baja presión, con las bombas de carbamato de amonio que trabajan a condiciones menos severas de operación al manejar una solución más diluida.

Con estas innovaciones se ha logrado recuperar gran parte de las materias primas alimentadas en la sección de síntesis, que ayuda en forma definitiva para que los equipos subsecuentes sean de menor capacidad. De tal manera que en esta sección, de las materias primas alimentadas, reacciona aproximadamente el 77% del bióxido de carbono y el 74% del amoníaco. (% en masa).

Como la reacción química global del proceso es exotérmica - - - (AR_r = - 28 kcal/gmol urea), es indispensable mantener un control de la temperatura en la parte alta del reactor de 180-183°C, ya que un aumento de esta aunque favorece la conversión de la reacción, -

también incrementa la formación de biuret que es un contaminante - para la agricultura.

Analizando los factores que favorecen o desfavorecen la reacción química, se observa que debe haber un punto de equilibrio en el - que se obtiene una eficiencia máxima, como en el caso del amoníaco que con un aumento en el exceso de éste, aunque aumenta la conversión de la reacción también la disminuye al absorber el calor destinado a la reacción exotérmica de carbamato de amonio y en el - caso del agua que en términos generales disminuye la conversión, - pero que es necesaria para evitar solidificaciones de carbamato en equipos de alta presión. Por lo anterior para tener un adecuado - control de la sección de síntesis a una máxima eficiencia, es necesario mantener estas variables dentro de los siguientes rangos; % exceso de amoníaco de alimentación al reactor de 150-185% mol y - una relación molar $H_2O/urea$ en la corriente líquida que sale del - reactor de 1.6-1.75.

El control de cada uno de los componentes en las corrientes de proceso dentro de sus rangos normales de operación, son indispensables para mantener el producto dentro de las normas de control de calidad establecidas.

El contenido de oxígeno en las corrientes de proceso como medio de pasivación para prevenir la corrosión en los equipos de alta presión en que el agente corrosivo es el carbamato de amonio, debe mantenerse de 0.75-0.85% en volumen en la corriente de alimentación de bióxido de carbono al descompositor de carbamato (E-1).

Aún cuando el descontrol de las variables de proceso podrían provocar un aumento en la formación de biuret, se ha visto que no es determinante en la sección de síntesis, en la que se obtienen concentraciones de 0.23-0.25% en masa, mientras que a la salida de la sección de evaporación se llegan a tener concentraciones de 0.85-0.95% en masa.

Siendo el lavador de gases de alta presión el equipo en donde es más factible se tenga una explosión, es necesario tener un control adecuado de la condensación del amoníaco y bióxido de carbono, manteniendo siempre una diferencia de temperatura de 8°C en el sistema de enfriamiento del equipo, sin embargo para prevenir un daño mayor al equipo existe en la parte alta una cámara amortiguadora que se rompería si hubiera una explosión.

Finalmente, es necesario indicar que el desarrollo de nuevas tecnologías para obtener un mayor aprovechamiento, tanto de los servicios

auxiliares como de las materias primas en los procesos de urea, - continúa latente y solo se han dejado atrás, los problemas que por su naturaleza afectaban la evolución de los procesos tradicionales, que operaban a menores eficiencias que los actuales.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Manual de operación planta de urea 1,000 T.M.D., FERTIMEX. p.p. 1.1. - 5.21.
- 2) Manual de control químico planta de urea, FERTIMEX. p.p. 7-94.
- 3) Manuales mecánicos planta de urea de 1,000 T.M.D., FERTIMEX. Tomo I, p.p. 1-1.-1-16; Tomo II, sec. 2 y sec. 3.
- 4) Curso para operadores planta de urea, CECADEP, FERTIMEX. p.p. 1-181.
- 5) Propuesta técnica planta de urea, FERTIMEX. p.p. 2-28.
- 6) Tsei-yu Chao, A. Urea its properties and manufacture Chaos Institute, West Corina, Calif. 1967. p.p. 1-83.
- 7) Encyclopedia of science and technology. Vol. 14. 1971 p.p. 242-245.
- 8) FERTILIZER MANUAL. International Fertilizer Development Center, United Nations Industrial Development Organization. p.p.109-121.
- 9) Schmidt XA. & List, L.H. Material and energy balances. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs N.T. 1962. p.p. 1-35, 174-246.

- 10) Perry, H.R. & Chilton, C.H. Chemical Engineer's Handbook -
McGraw-Hill 5a. Ed. p.p. 3-130 - 3-136, 3-155, 3-206.